



# N. Y. ACADEMY

## ÖFVERSIGT

AF

## KONGL. VETENSKAPS-AKADEMIENS FÖRHANDLINGAR.

FYRTIONDEFJERDE ÅRGÅNGEN. 1887.

STOCKHOLM, 1887, 1888.

KONGL. BOKTRYCKERIET,
P. A. NORSTEDT & SÖNER.

A1929

#### INNEHÅLL.

Utförliga uppsatser äro betecknade med en asterisk.

	Sid.
*Abenius och Widman, Om inverkan af alkoholisk kalilut på aromatiska	
bromacetamidoderivat	449.
ADLERZ, Om pantopodernas morfologi och utvecklingshistoria	628.
Andersson, Om de primära kärlsträngarnes utveckling hos monokotyle-	
donerna	627.
*Andrée, lakttagelser öfver luftelektriciteten under solförmörkelsen den 19	
Aug. 1887	529.
*Appellöf, Om skalbildningen hos Sepia officinalis	495.
Arrhenius, Einfluss der Neutralsalze auf die Reactionsgeschwindigkeit der	0.0
Verseifung von Ætylacetat	39.
, Ueber die innere Reibung verdünnter wässriger Lösungen	232.
*, Beräkning af dissociationen hos i vatten lösta kroppar	405.
	442.
*, Ueber additive Eigenschaften der verdünnten Salzlösungen	561.
Ascoli, Integration der Differentialgleichung $\Delta^2 u = 0$	40.
ASPERÉN, Ueber Elektricitätsüberführung zwischen Flammen und Spitzen Aurivillius, Carl. Reseberättelse	
*Aurivillius, Chr., Om skalbaggar och fjärilar från Kongo-området 232,	205
Berger, Sur une généralisation des nombres et des fonctions de Bernoulli	
*——, Om rötternas antal till kongruenser af andra graden	127.
*—, Om en talteoretisk formels användning till transformation af en de-	124.
finit dubbelintegral	153.
Berlin, ref. Klason, »Om amidogruppens substitution i aromatiska för-	100.
eningar för hydrothion» och »Om sex isomera toluoldisulfosyror»	39.
*Björling, Konstruktion mittelst Lineals und Cirkels der Curven vierter	00.
Ordnung vom Geschlechte 2	19.
, Zur Theorie der mehrdeutigen Ebenen-Transformationen.	442.
BOHLIN, Om betydelsen af lefvande kraftens princip för frågan om dyna-	
miska systems stabilitet	40.
*, Om en grupp af differentialequationer, hvilkas solution medför s. k.	
små divisorer	333.
Boldt, Desmidieer från Grönland	348.
	348.
Bovallius, Contributions to a monograph of the Amphipoda Hyperiidea.	
Part I and II. 231,	
*Bäcklund, Bidrag till teorien för vågrörelsen i ett gasartadt medium 115, 351,	549.
*BÄCKSTRÖM och PAYKULL, Om de vid upplösningen af jern i syror utveck-	40=
	165.
, Kristallografisk undersökning af två nya kolväten	196,
*, Elektriska ledning«motståndet hos kristaller	343.

	348.
CAVALLIN, Om konvergenter till bestämda integraler	40.
Cleve, Om klors inverkan på α-acetnaftalid	43.
, Om organiska sulfimidoföreningar	243.
—, Om inverkan af klor på acet-β-naftalid Edlund, Om atmosferiska luftens elektriska ledningsförmåga	445.
EDLUND, Om atmosferiska luttens elektriska ledningsformaga	39.
, Om den unipolära induktionen	59.
digkeit der Verseifung von Ætylacetat	39.
, Théorie de l'induction unipolaire	195.
- ref. Arrhenius, Ueber die innere Reibung verdünnter wässriger Lö-	100.
Sungen	232.
	232.
	232.
	232.
- ref. Sohlberg, Om besintligheten af flytande eller fruset vatten i at-	
mosferen	441.
	442.
ref. Andrée, Om luftelektricitetens förhållande under solförmörkelsen	
d. 19 Augusti 1887	505.
d. 19 Augusti 1887	
	545.
ref. A. Rosén, Sur la théorie de l'induction unipolaire	545.
	20-
phérique ref. Mebius, Om ändringen i metallers elasticitetskoefficient genom	625.
ref. Meblus, Om ändringen i metallers elasticitetskoefficient genom	COM
den galvaniska strömmen.	627.
ref. Asperen, Ueber Elektricitatsuberfuhrung zwischen Flammen und	COT
Spitzenref. Lagerborg, Temperaturens inflytande på brytningsexponenten	021.
och tätheten hos bergsalt.	627.
EHRENSVÄRD, Om försök anställda i Stockholm år 1783 af Generalamiralen	0,011
Grefve C. A. Ehrensvärd att tända undervattensminor medelst	
	626.
	626.
Ekstrand, Om naftoësyror.	67.
—, Om α- och β-Naftamidoxim	91.
—, Om Nafthydroxamsyror	315.
och Johanson, Bidrag till kännedomen om kolhydrater	667.
ENESTRÖM, Om Ascolis afhandling rörande integration af differentialequa-	
tionen $\Delta^2 u = 0$	99.
FLINK, Mineralogiska notiser	348.
, Ueber die Krystallform und Zwillingbildung des Skolecit von Island	
Forsling, Om den Brönnerska amidonaftalinsulfonsyran	31.
Fristedt, Reseberättelse.	1.
—, Meddelanden om Bohuslänska spongior	25,
ninger of trebronners wellowet	40.
ningen af trekropparsproblemet	40.
om dynamiska systems stabilitet	40.
	232
ref. BCHLIN, Om differential equationer, hvilkas solution medför s. k.	202
små divisorer	232.
Haij, Om Barbitistes glabricauda och B. puuctatissima	533.
	546.
HAMBERG, A Ueber natürliche Corrosions-Erscheinungen und neue Kry-	45.0
stallflächen am Adular von Schwarzenstein	196.
HENNING, Växtfysiognomiska anteckuingar från vestra Herjeådalen	2.
HOLMSTRÖM, Om strandliniens förskjutning vid Sveriges kuster	625.
Högrell, Bergjums fanerogamer i blomningsföljd	999.

*Johanson, A. M., Om algebraiska likheter, som leda till elliptiska integraler	691.
*—, Vilkoren för att likheten $y^n = (x - a_1)^{m_1} \dots (x - a_r)^{m_r}$ skall leda	703.
till elliptiska integraler.	233.
JOHANSON, C. J., Studier öfver Taphrina	348.
JUNGNER, Om den anatomiska byggnaden hos familjen Dioscoreæ.**KLASON, Om amidogruppens substitution i aromatiaka föreningar mot Hy-	040,
	51.
*—, Om sex isomera toluoldisulfosyror	55.
AF KLERCKER, C. E., Sur la dispersion anormale de la lumière 2	
AF KLERCKER, C. E., Studien über die Gerbstoffvakuolen	442.
*Kobb, Om integrationen af differentialequationerna för en materiel punkts	114.
rörelse på en rotationsyta	159.
*, Om båglängden af algebraiska kroklinier	713.
Kolthoff, Lagopus bonasioides, bastard mellan dalripa och hjerpe	
*Krüss och Nilson, Om Thoriums eqvivalent och atomvigt	251.
* och, Om jordarterna och niobsyran i Fergusonit	267.
* och Om produkten af niobfluorkaliums reduktion	287.
* — och — Om kaliumgermanfluorid	299.
* och Om sällsynta jordarters absorptionsspektra	361.
LAGERBORG, Temperaturens inflytande på brytningsexponenten och tätheten	
hos bergsalt	627.
LAGERHEIM, Ueber Desmidiaceen aus Bengalen	505.
*-, Kritische Bemerkungen zu einigen in den letzten Jahren beschrie-	
benen Arten und Varietäten von Desmidiaceen	535.
*Lindman, Om några definita integraler	235.
Lindström ref. Munthe, Reseberättelse och om postglaciala aflagringar med	(3OP)
Ancylus fluviatilis	627.
*Lindström, Om hyalotekit från Långban	589.
LOVÉN, CHR. ref. TIGERSTEDT och STRÖMBERG, Der Venensinus des Frosch-	442.
herzens	444.
Lovén, H., Om utvecklingen af de sekundära kärlknippena hos Dracæna	196.
och Yucca	1.
Lovén, S. ref Wirén och Aurivillius, Reseberättelser	627.
LUNDGREN, Anmärkningar om Permfossil från Spetsbergen.	41.
Lunderpour Rescheretteles	
LUNDSTRÖM, Reseberättelse*MAUZELIUS, Om rykande svafvelsyras inverkan på klorvätesyrad a-naftyl-	100.
amin	741.
*Mebius, Om ändringar af metallers elasticitetskoefficient genom galvaniska	
strömmen	681.
MITTAG-LEFFLER ref. CAVALLIN, Om konvergenter till bestämda integraler	40.
ref. Ascoll, Integration der Differentialgleichung $\Delta^2 u = 0$	40.
ref. Eneström, Om Ascolis afhandling rörande integration af diffe-	
rentialequationen $\mathcal{L}^2 u = 0$	40.
ref. Berger, Om rötternas antal till kongruenser af andra graden	104.
ref. Kobb, Om integrationen af ditterentialequationerna för en ma-	404
teriel punkts rörelse på en rotationsytaref. Berger, Sur une généralisation des nombres et des fonctions de	104.
	F 40
BERNOULLI	<b>54</b> 6.
ref Johanson, Om algebraiska likheter som leda till elliptiska inte-	
graler, och om vilkoren för att likheten $y^n = (x - a_1)^{m_1} \dots (x - a_r)^{m_r}$	627.
skall leda till elliptiska integralerref. Ковв, От båglängden af algebraiska kroklinier	627.
Moberg, Om Lias i sydöstra Skåne	
MUNTHE, Pteropoda i Upsala universitets zool. museum	40.
Reseherättelse	625.
*—, Om postglaciala aflagringar med Ancylus fluviatilis	719.
*Möller, Ueber Coincidenzsysteme gewöhnlicher algebraischer Differential-	,
gleichungen	647.
NATHORST, Om de fruktformer af Trapa natans, som fordom funnits i Sve-	
rige	627.

NEUMANN, Om Rubus corylifolius och R. prumosus	629
Nilson och Pettersson, Bestämning af några fysikaliska konstanter för	
Germanium och Titan	2. 3
ref. BÄCKSTRÖM och PAYKULL, Om de vid upplösning af jern i syror	•, •
	104
utvecklade gasernas volym och sammansättning	104.
ref. PAYKULL, Om härdningens inflytande på de vid stålets upplös-	
ning i syror bortgående gasernas volym och sammansättning	104.
	251
cah — Om jaydantana ash njahayuan i Fayayaanit 239	
och, Om jordarterna och niobsyran i Fergusonit 232,	000
' och, Om produkten af fluorniobkaliums reduktion	
och, Om kaliumgermanfluorid	299.
och, Om sällsynta jordarters absorptionsspektra	361
och Pettersson, Om aluminiumchloridens ångtäthet och grundämnenas	001
	E017
atomvärde inom aluminiumgruppen	907.
NORDENSKIÖLD ref. WEIBULL, Om benzols och toluols monosulfonföreningar	2.
- förevisar en i Warschau funnen handritad karta öfver Norden från	
	347
, Iakttagelser om gadolinitjordens atomvigt	405
ref. Sjögren, Om fyndet af Periklas vid Nordmarks grufvor	441
·, Om våglängderna i de sällsynta jordarternas absorptionsspektra	471
framlägger 5:te bandet af Vega-Expeditionens vetenskapliga iaktta-	
	EAG
	546
ref. Lindström, Om hyalotekit från Långban.	546
ref. Lockyer, Om himlakropparnes daning	625
NORDSTEDT, Freshwater Algæ collected by Dr Berggren in New Zealand	347
Notes that I would be bounded by Di Blandskin in the Best and	OI
Nyströм, Om den Japanska fisksamlingen i Upsala universitets zoologiska	-1.0.4
museum	104
Olbers, Om fruktväggens byggnad hos Borragineerna	195
	733
The warren of Discounting Con do aid unplication of the strength do	.00
PAYKULL och BÄCKSTRÖM, Om de vid upplösning af jern i syror utvecklade	405
gasernas volym och sammansättning	165
, Om härdningens inflytande på de vid stålets upplösning i syror bort-	
gående gasernas volym och sammansättning	185
Pettersson och Nilson, Bestämning af några fysikaliska konstanter för	100
TETTERSON OCH MILSON, Destamining at hagta tysikaliska konstanter for	63
Germanium och Titan	3
Germanium och Titan	
atomyärde inom aluminiumgruppen	507.
atomvärde inom aluminiumgruppen RAMSAY, Undersökning om pleokroismen och ljusabsorptionen i epidot från	
	0
Sulzbachthal	Z
, Om tetartoëdri hos turmalin	196
Rosén, A., En sats i teorien för konstanta elektriska strömmar	197
	203
	577
	581
Rosen, P. G., Om utförda longitudsbestämningar mellan Stockholm och	
Göteborg samt mellan Göteborg och Lund	232
On of Consulation within presidence friguinger under 2n 1886	232
1 0 0	404
RUBENSON ref. AF KLERCKER, Om ljusets anomala dispersion	2
Rydberg, Om stålets förändringar vid urhärdning	232
	545
von Schwerin förevisar och förklarar en etnografisk samling från Kongo-	0.20
Total Schweizer forevisar och forklarar en ethogransk samming från kongo-	pa-
landet	627
Selander, Luftundersökningar vid Waxholms fästning	628
	107
	479
	40
SMITT, Om en ny upplaga af arbetet »Skandinaviens fiskar»	
ref. Meddelanden från ornitologiska komitén	40
, Om förhållandet mellan Japans och Medelhafvets fiskfaunor	103
ref. Nyström, Om Japanska fisksamlingen i Upsala universitets zoo-	103
ref. Nyström, Om Japanska fisksamlingen i Upsala universitets zoo- logiska museum	

SMITT ref. Torell, Om glacialbildningarnes lagerföljd och temperaturen under istidens olika skeden	506. 481. 442. 621.
TOLF, Reseberättelse	1.
*Torell, Om glacialbildningarnns lagerfoljd och temperaturen under istidens olika skeden	429.
Trybon, Reseberättelse	195.
Weibull, Om benzols och toluols monosulfonföreningar	39.
*, Om några Zirkoniumföreningars kristallform	329.
*Widman och Abenius, Om inverkan af alkoholisk kalilut på aromatiska bromacetamidoderivat	119
*, Om propylgruppen i kuminalkohol	515.
Wiren, Reseberättelse	1.
WITTROCK ref. Tolf. Reseberattelse	2.
ref. Henning, Växtfysiognomiska anteckningar från vestra Herjeådalen ref. Krok, En ny upplaga af Hartmans flora	2.
ref. Krok, En ny upplaga af Hartmans flora	103.
ref. Wahlstedt och Murbecli, Violæ sueciæ exsiccatæ ref. Lundström, Reseberättelse	103.
- ref. Olbers, Om fruktväggens byggnad hos Borragineerna	195.
ref. H. Lovén, Om utvecklingen af de sekundära kärlknippena hos	
Dracæna och Yucca	196.
ref. Johanson, Studier öfver Taphrina	233.
anmäler skänker till Riksmuseum ref. Boldt, "Desmidieer från Grönland" och "Desmidieernas utbred-	040.
ning»	348.
ref. JUNGNER. Om den anatomiska byggnaden hos familien Dioscoreze	348
ref. E. F. AF KLERCKER, Studien über Gerbstoffvakuolen	442.
ref. Lagerheim, »Kritische Bemerkungen zu einigen in den letzten	
Jahren beschriebenen Arten und Varietäten von Desmidiaceen» och  "Uber Desmidiaceen aus Bengalen»	505
, Om fortgången af arbetena och undervisningen vid Bergianska träd-	505.
gården	545.
- ref. Scheutz. Plantæ vasculares Jeniseenses	545.
ref. Högrell, Bergjums fanerogamer i blomuingsföljd	545.
ref. Neuman, Om Rubus corylifolius och R. pruinosus	627.
ref. Örtenblad, Om den högnordiska tallformen Pinus sylvestris ref. Anderson, Om de primära kärlsträngarnes utveckling hos mo-	027.
nokotyledonerna	627.
ANGSTRÖM, Om strålande värmets diffusion från sferiska ytor	232
*, Vätskors volym- och täthetsförändringar genom gasabsorption	415.
ORTENBLAD, Om den högnordiska tallformen Pinus silvestris	627.
· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	OOF
*Sekreterarens årsberättelse	
Hr Ångström nedlägger præsidium	196.
Med döden afgångne ledamöter: Мімбиетті, 1: Wнітworth, 39; Carlson,	
195, J. E. Areschoug, Berg, 232; Boussingault, 347; Munktell, 441.	
Invalde ledamöter: Résal, 233; Cronstedt, Nordstedt, Clason, von Ehren-	
неім, Снаксот, Soetbeer, 547. Letterstedtska författarepriset: Smitt	41.
LETTERSTEDTSKA Offersättningspriset	41.

LETTERSTEDTSKA anslaget för undersökningar: Nathorst	41.
FERNERSKA belöningen: BÄCKLUND och CHARLIER	104.
LINDBOMSKA belöningen: Moll	104:
FLORMANSKA belöningen: BERGENDAL	105.
WALLMARKSKA belöningen: BERGER, RYDBERG.	
Beskowska stipendiet: Sohlberg	547.
REGNELLS zoologiska gåfvomedel: SMITT, AURIVILLIUS, NEUMAN, BOVAL-	
LIUS	547.
REGNELLSK Amanuens: Strömfelt	442.
Reseunderstöd: Bergendal, Wahlstedt, Wirén, Strömfelt, Henning, Auri-	
VILLIUS, ADLERZ, RINGIUS, MUNTHE	105.
Uppmuntran för instrumentmakare: P. M. Sörensen och G. Sörensen	105.
Certifikat om justering af meter-étaloner.	
Skänker till bibliotheket: 2, 18, 30, 38, 41, 42, 50, 105, 106, 114, 126,	
196, 228, 233, 234, 250, 349, 350, 439, 442, 448, 470, 503, 504, 506,	
532, 542, 543, 547, 548, 576, 580, 588, 594, 620, 628, 646, 680, 690,	
712, 751, 752, 753, 754, 755.	

#### Rättelser.

Sid. 231 rad 3 nedifrån: står Heperiidea läs Hyperiidea » 348 » 18 uppifrån: står Lugner läs Jungner

### ÖFVERSIGT

Al

#### KONGL. VETENSKAPS-AKADEMIENS FÖRHANDLINGAR.

Årg. 44.

1887.

№ 1.

#### Onsdagen den 12 Januari.

#### INNEHÅLL:

Ofversigt af sammankomstens förhandlingar	sid.	1
Nilson och Pettersson, Bestämning af några konstanter för Germanium		
och Titan	))	3
BJÖRLING, Konstruktion mittelst Lineals und Cirkels der Curven vierter		
Ordnung vom Geschlechte 2	))	<b>1</b> 9
FRISTEDT, Meddelanden om Bohuslänska Spongior	))	25
Forsling, Om den Brönner'ska amidonaftalinsulfonsyran	))	31
Skänker till Akademiens bibliotek sidd. 2, 18.	30.	38

Tillkännagafs, att Akademiens utländske ledamot f. d. Italienske konseljpresidenten Marco Minghetti med döden afgått.

Följande berättelser om vetenskapliga resor, som med understöd af Akademien blifvit under sistlidne sommar inom landet utförda, hade blifvit afgifna:

af Filos. Doktor K. Fristedt, som vid Kristinebergs zoologiska station studerat spongiornas utveckling och byggnad;

af Docenten A. Wirén, som vid Kristineberg fortsatt sina föregående undersökningar öfver hafsannelidernas anatomi och histologi;

af Docenten Carl Aurivillius, som i Bohuslän utfört undersökningar öfver Cirripedernas anatomi och utveckling; och

af studeranden R. Tolf, som idkat bryologiska studier i östra Småland.

Hr S. Lovén refererade ofvannämnda reseberättelser af Docenterne Wirén och Aurivillius.

Hr Rubenson redogjorde för innehållet af en utaf framlidne Öfverstelöjtnanten ©. E. AF KLERCKER författad afhandling om ljusets så kallade anomala dispersion.

Hr EDLUND lemnade meddelande om de försök, som på sista tiden blifvit gjorda öfver den atmosferiska luftens elektriska ledningsförmåga.

Hr WITTROCK dels refererade ofvannämnda reseberättelse af studeranden Tolf, och dels meddelade en afhandling af Filos. Licentiaten Ernst Henning: »Växtfysiognomiska anteckningar från vestra Herjeådalen med särskild hänsyn till Hymenomyceternas förekomst inom olika växtformationer» (se Bihang till K. Vet.-Akad. Handl.).

Hr Friherre NORDENSKIÖLD inlemnade och refererade en afhandling af Docenten M. WEIBULL: »Om benzols och toluols monosulfonföreningar».

Hr Nilson meddelade en af honom sjelf och Professorn Otto Pettersson författad uppsats: Bestämning af några fysikaliska konstanter för Germanium och Titan»\*.

Sekreteraren meddelade på författarnes vägnar följande inlemnade uppsatser: 1:0) »Konstruktion mittelst Lineals und Cirkels der Curven vierter Ordnung vom Geschlechte 2», af Hr Björling\*; 2:0) »Om den Brönner'ska amidonaftalinsulfonsyran», af Filos. Kandidaten S. Forsling\*; 3:0) »Meddelanden om Bohusläns Spongior», af Filos. Doktor K. Fristedt\*; 4:0) »Undersökning af pleokroismen och ljusabsorptionen i epidot från Sulzbachthal», af Magister W. Ramsay (se Bihang till Vet.-Akad. Handl.).

Följande skänker anmäldes

#### Till Vetenskaps-Akademiens Bibliotek.

Stockholm. K. Statistiska Centralbyrån.

Bidrag till Sveriges officiella statistik. 13 häften. 4:o.

— Svenska Jägareförbundet.

Ny tidskrift. Årg. 24 (1886): H. 1-4. 8:0.

— Letterstedtska föreningen.

Nordisk tidskrift för vetenskap, konst och industri. Årg. 9 (1886): H. 1-8. 8:o.

(Forts. å sid. 18.)

Öfversigt af Kongl. Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar 1887. N:o 1. Stockholm.

# Bestämning af några fysikaliska konstanter för Germanium och Titan.

#### Af L. F. Nilson och Otto Pettersson.

[Meddeladt den 12 Januari 1887.]

Straxt efter det professor Clemens Winkler meddelat upptäckten<sup>1</sup>) af germanium anmodade han oss genom bref att bestämma dess atomvärme och molekylarvigten för några af dess vigtigaste föreningar. Vi egnade oss oförtöfvadt åt dessa intressanta uppgifter, för hvilkas fullföljande Winkler med den mest erkännansvärda beredvillighet ställde ett dyrbart material till vårt förfogande.

Följande undersökning är derför baserad på rena germaniumpreparat, som upptäckaren sjelf beredt och som till stor del voro afsedda att läggas till grund för hans bestämningar af elementets atomvigt.

Då WINKLER snart kunde meddela oss, att från kemisk synpunkt vigtiga skäl förelåge för den åsigten, att germanium vore att hänföra till de fyrvärdiga elementens grupp, och då våra bestämningar från fysikalisk sida fullständigt bekräftade denna uppfattning, höllo vi det för synnerligen lämpligt, att samtidigt bestämma atomvärmet för titan, ett grundämne, som i det naturliga systemet kommer germanium mycket nära, och derigenom fylla en brist i vår nuvarande kännedom om de fyrvärdiga elementens fysikaliska konstanter. Materialet dertill eller metalliskt titan hade redan för ett par år tillbaka blifvit

<sup>1)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 19, 210 (1886).

framställdt å Stockholms högskolas kemiska laboratorium af Hr AXEL HAMBERG genom reduktion af ren titanchlorid med natrium uti ett slutet kärl af smidesjern enligt samma förfarande, som vi först införde vid framställning af berylliummetall och som senare tagits i användning vid utreducerandet af flera andra sällsynta grundämnen, såsom uran¹), vanadin²), thorium³). I undersökningen öfver det metalliska titans spec. värme har HAMBERG deltagit, men blef af andra göromål hindrad att gemensamt med oss fortsätta och fullfölja detta arbete.

Bestämningen af germanchloridens kritiska temperatur och tryck utfördes af oss i Stockholms högskolas fysiska institut, hvars föreståndare, Dr Knut Ångström, hade godheten ställa till vårt förfogande en kompressionsapparat af Cailletet. Chloridångans tension vid lägre värmegrader uppmättes medelst ett slags barometeranordning och afläsningen skedde medelst kathetometer.

Hufvudundersökningen öfver germanium och dess föreningar samt öfver titan har blifvit utförd å K. Landtbruks-Akademiens kemiska laboratorium.

#### I. Specifika värmebestämningar.

För uppmätning af specifika värmet betjenade vi oss af samma apparat, som vi förr hafva användt för detta ändamål<sup>4</sup>) och begagnade dervid såsom upphettningsångor vatten, nitrobenzol, difenylamin och svafvel. De anförda ångornas värmegrad bestämdes för vatten genom barometerafläsning enligt Regnault's<sup>5</sup>) uppgifter, för nitrobenzol och difenylamin medelst fina termometrar från Franz Müller's institut i Bonn (skalan i ångan); för svaflets kokpunkt antogo vi + 440° C. såsom det sannolikaste värdet i öfverensstämmelse med bestämningar af Dumas<sup>6</sup>) samt Deville och Troost<sup>6</sup>).

<sup>1)</sup> CL. ZIMMERMANN, Liebig« Ann. 216, 15 (1883).

<sup>2)</sup> C. Setterberg, denna tidskr. 1882, n:o 10, s. 13.

<sup>3)</sup> L. F. Nilson, ibid. 1882, n:o 7, s. 25.

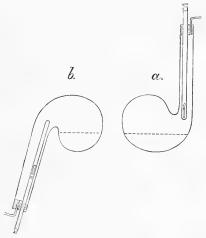
<sup>4)</sup> Denna tidskr. 1878, n:o 3, s. 41.

<sup>5)</sup> BÖRNSTEIN-LANDOLT, Physikalisch-chemische Tabellen, s. 48-49.

<sup>6)</sup> GMELIN-KRAUT, Handb. d. Chemie, I, 2, 169.

#### öfversigt af k. vetensk.-akad. förhandlingar 1887, N:o 1. 5

För att undersökningsmaterialet fullkomligt skall antaga vattenångans temperatur, innesluta vi detsamma i ett glasrör, som omgifves af ett vidlödt vidare rör och leda genom det senare under en timmas tid en liftig ström af ånga. Då denna anordning icke är användbar för de öfriga, vid betydligt högre värmegrader kokande upphettningsvätskorna, så inlägga vi dem i en liten korthalsad retort, hvars pip kan slutas medelst en dubbelt genomborrad kork. I dess ena öppning befinner sig ett glasrör, afsedt att upptaga det ämne, som skall upphettas och som i regeln är inneslutet i en liten cylindrisk och med guld hermetiskt tillödd hylsa af platina, genom den andra bortgå de



ångor, som ännu icke hunnit kondensera sig i retorthalsen. Medelst två på retortens buk och omkring dess hals anbragta skärmar af tunnt kopparbleck och genom en ändamålsenlig reglering af gaslågan derunder är man utan svårighet i stånd att leda upphettningen så, att ångorna till allra största delen kondensera sig straxt under korken. Sedan substansen antagit ångans temperatur, hvilket efter en timmes förlopp säkert är fallet, låta vi densamma falla i iskalorimetern. Genom en enkel vridning af retorten, så att den antager ställningen b, åstadkommer man detta i ett enda ögonblick under det att vätskan, som fortfarande är i kokning, stannar qvar i retortbuken.

Vid sidan af denna särdeles ändamålsenliga upphettningsapparat uppställa vi iskalorimetern i det kalla arbetsrummet och inpacka densamma i ett stort med tvådeladt lock försedt, glaseradt porslinskärl uti ett tjockt snölager, som omgifver den på alla sidor, så att endast kalorimeterns rörändar sticka upp derur några centimeter, och genom lämpliga pappskärmar skyddar man porslinskärlet för det strålande värmet från retorten och lågan. På detta sätt antager kalorimetern en så konstant temperatur, att korrektionen för skalgången, såsom af nedan anförda siffror synes, merendels helt och hållet bortfaller. I några fall har en förflyttning af qvicksilfverpelaren i skalröret före och efter försöket verkligen egt rum och finnes då i tabellerna här nedan anfördt i korrigerade skaldelar, som afdragits från det utslag apparaten gifvit. Iakttagelser öfver qvicksilfvertrådens stånd inskränka vi till 30 minuter före och efter försöken, ty enligt vår erfarenhet utöfvar den i iskalorimetern inkastade värmevärmeqvantiteten efter denna tids förlopp icke mera uågon inverkan på dess ställning. Sjelfva försöket är sålunda helt och hållet afslutadt 30 minuter efter substansens inkastning i kalorimetern.

Vid våra bestämningar från år 1878 motsvarade 17,372 skaldelar å apparaten 1 kalori. Ett försök med den glassort, som vi alltjemt begagna vid kalorimetriska undersökningar, öfvertygade oss om, att densamma allt fortfarande ger ett oförändradt utslag. Vi erhöllo nämligen nu med användning af 0,8463 gr. glas och 99,95° C. temperatur ett utslag af 292,34 skaldelar, under det att samma glasqvantitet för nio år sedan gaf oss 292,55 skaldelar vid 100° C.

Efter dessa anmärkningar skola vi nu öfvergå till en redogörelse för de anställda experimenten.

#### 1. Germaniums specifika värme.

#### a. Försök i vattenånga.

	1.	2.	3.	4.
Invägdt germanium	1,2200	1,2200	1,2200	1,2200.
Glashylsans vigt	0,5761	0,3925	0,3925	0,3925.
Barometerstånd	0,757	0,759	0,760	0,7607.
Lufttemperatur	17,0	17,0	17,0	17,o.
Upphettningstemperatur	99,81	99,89	$99,_{92}$	99,95.
Skalgång före o. efter försöket	0	0	0	0.
Utslag i korrigerade skaldelar	354,06	291,74	290,63	292,22.
» » kalorier	20,381	16,794	16,730	16,821.
» » » för glaset	11,425	7,790	7,793	7,795.
» » » för germanium	8,956	9,004	8,937	9,026.
German:s spec. värme $100-0^{\circ}$	0,0735	0,0739	0,0733	0,0740.

#### b. Försök i nitrobenzolånga.

	5.	6.
Invägdt germanium	0,7424	0,7424.
Platinanätets¹) vigt	0,5698	0,5698.
Upphettningstemperatur	211,0	211,0.
Skalgång före och efter försöket	1,77	0.
Utslag i korrigerade skaldelar	278,44	277,45.
» » kalorier	16,028	15,971.
» » bör platinan	3,895	3,895.
» » » för germanium	12,133	12,076.
Germaniums spec. värme 211—0°	0,0774	0,0771.

#### c. Försök i defenylaminånga.

	7.	8.
Invägdt germanium	0,7417	0,7417.
Platinanätets vigt	0,5698	0,5698.

<sup>1)</sup> För att lätt kunna återupptaga germanium ur iskalorimetern, invecklades ett par stycken deraf i ett fint platinanät. Platinans spec. värme är vid beräkningarne likasom alltid tillförene af oss satt = 0,0324 i enlighet med REGNAULT'S bestämning.

#### d. Försök i svafvelånga.

0,0767.

Germaniums spec. värme 300—0° 0,0769

	5	
	9.	10.
Invägdt germanium	0,7417	0,7417.
Platinanätets vigt	0,5698	0,5698.
Upphettningstemperatur	440,0	440,0.
Skalgång före och efter försöket	0	0.
Utslag i korrigerade skaldelar	568,24	571,94.
» » kalorier	32,710	32,923.
» » » för platinan	8,123	8,123.
» » sör germanium	24,587	24,800.
Germaniums spec. värme 440—0°	0,0753	0,0760.

#### 2. Germanbioxidens specifika värme.

#### Försök i vattenånga.

	11.	12.	13.
Invägd oxid	0,3535	0,3535	0,3535.
Platinakapselns vigt	0,6088	0,6088	0,6088.
Barometerstånd	0,7665	0,7665	0,750.
Lufttemperatur	17,7	17,7	18,0.
Upphettningstemperatur	100,16	100,16	99,90.
Skalgång före och efter försöket	0	0	0,54.
Utslag i korrigerade skaldelar	113,61	113,42	113,94.
» » kalorier	6,540	6,529	6,559.
» » » för platinan	1,976	1,976	1,976.
» » or oxiden	4,564	4,553	4,588.
Germanbioxidens spec, värme 100-	-0° 0.1289	0.1286	0.1299.

#### 3. Titans specifika värme.

Det titan, som låg till grund för följande bestämningar, utgjordes af små tunna, gul- eller blåaktigt anlupna lameller och stycken. Det var så fritt från jern, att dess lösning med rhodankalium endast visade en knappast märkbar dragning i rödt och vid dess upphettning med mycket koncentrerad kalilut utvecklades vid ett qvantitativt försök blotta spår af ammoniak. Preparatet kan derför anses fritt från jern och qväfve. Då emellertid i följd af beredningssättet någon mindre mängd syre kunde förekomma deri, behandlades den till de kalorimetriska mätningarne använda vigtsmängden eller 0,1708 gr. titan upprepade gånger med en blandning af ren salpeter- och svafvelsyra — den förra syran ensam syntes icke inverka — uti en platinadegel på vattenbadet, hvarvid till sist nästan fullständig lösning inträdde, svafvelsyreöfverskottet afröktes, återstoden glödgades i en ström af med syrgas mättade nitrösa gaser, för att åstadkomma fullständig oxidation, och vägdes. På detta sätt erhölls 0,2723 gr. titansyra, under det att den invägda substansen, om den varit ren och Ti = 48 enligt Thorpe's 1) bestämningar, skulle hafva lemnat 0,2844 gr. Den sålunda erhållna titansyran var alldeles hvit och ren. Försöket visar emellertid, att det undersökta preparatet utgjordes af syrehaltigt titan; det upptagna syret räcker till för att öfverföra blott 0,1558 gr. titan i syra. Antages att preparatets syrehalt förefanns deri såsom bioxid, består det följaktligen af:

Titan 0,1558 gr. eller i procent Titan 94,73  
Titansyra 
$$0,0150$$
 gr. Syre  $5,27$   
 $0,1708$  gr.  $100,00$ .

Vid beräkningen af titans spect värme har korrektion blifvit gjord för denna titansyrehalt i enlighet med de värden, som titansyran sjelf lemnat vid de särskilda värmegraderna.

<sup>1)</sup> Journ. of chem. Soc. of London 1885, I, 108.

#### a. Försök i vattenånga.

	14.	15.	16.
Invägdt titan	0,4468	0,4468	0,4468.
Glaskapselns vigt	0,3786	0,3786	0,3786.
Platinabelastningens vigt	0,4357	0,4357	0,4357.
Barometerstånd	0,771	0,7705	0,7696.
Lufttemperatur	19,0	18,7	17,7.
Upphettningstemperatur	100,31	100,30	100,27.
Skalgång före och efter försöket	0	0	0.
Utslag i korrigerade skaldelar	247,77	247,80	247,29.
» » kalorier	$14,_{262}$	14,264	14,235.
» » » för glaset	7,546	7,545	7,543.
» » » för platinan	1,416	1,416	1,415.
» » sör titansyran (0,0392 gr.	.) 0,697	0,697	0,697.
» » » för titan	4,603	4,606	4,580.
Titans spec. värme 100—0°	0,1127	0,1126	0,1121.

För följande bestämningar i ångor af nitrobenzol, difenylamin och svafvel inneslötos 0,1708 gr. titan i en platinakapsel, som vägde 1,0832 gr.

#### b. Försök i nitrobenzolånga.

					17.	18.
Upphet	tn	ingstemp	era	tur	211,0	211,0.
Skalgå	ng	före och	eft	er försöket	0,77	0,92.
Utslag	i	korrigera	ade	skaldelar	211,69	212,36.
>>	))	kalorier			12,186	12,224.
>>	))	>>	för	platinan	7,405	7,405.
>>	))	>>	för	titansyran	0,566	0,566.
>>	))	>>	för	titan	4,215	4,253.
Titans	S	oec. värn	ne 2	211—0°	0,1282	0,1294.

#### c. Försök i difenylaminånga.

	19.	20.	21.
Upphettningstemperatur	301,5	301,5	301,5.
Skalgång före och efter försöke	t 0	0	0.

#### ÖFVERSIGT AF K. VETENSK.-AKAD. FÖRHANDLINGAR 1887, N:o 1. 11

Utslag	i	korriger	ade skaldelar	319,16	319,65	319,55.
>>	))	kalorier		18,371	18,403	18,394.
>>	))	>>	för platinan	10,581	10,581	10,581.
>>	))	>>	för titansyran	0,833	0,833	0,833.
>>	))	>>	för titan	6,957	6,989	6,980.
Titans	sţ	ec. värn	ne $300$ — $0^{\circ}$	0,1481	0,1488	0,1486.

#### d. Försök i svafvelånga.

					22.	23.	24.
Upphet	ttning	gstemi	era	tur	440,0	440,0	440,0.
Skalgå	ng fö	re och	eft	er försöket	0	0	0.
$\mathbf{Utslag}$	i ko	rrigera	ade	skaldelar	482,05	$483,_{52}$	483,58.
>>	» ka	lorier			27,749	27,833	27,837.
>>	>>	))	för	platinan	15,442	15,442	15,442.
>>	))	))	för	titansyran	1,266	1,266	1,266.
>>	>>	))	för	titan	11,041	11,125	11,129.
Titans	spec	. värn	ne 4	440—0°	0,1611	0,1623	0,1625.

#### 4. Titansyrans specifika värme.

Till alla bestämningarne användes 0,2002 gr. hvitglödgad titansyra, som erhållits genom titanchlorids sönderdelning med vatten och inneslöts i en platinakapsel, som vägde 0,6938 gr.

#### a. Försök i vattenånga.

	40.	20.
Barometerstånd	. 0,751	0,751.
Lufttemperatur	19,0	19,0.
Upphettningstemperatur	$99,_{6}$	99,6.
Skalgång före och efter försöket	0,50	<b>—</b> 0,53.
Utslag i korrigerade skaldelar	100,71	100,79.
» » kalorier	5,797	5,802.
» » » för platinan	2,239	2,239.
» » » för titansyran	3,558	3,563.
Titansyrans spec. värme $100-0^{\circ}$	0,1784	0,1787.

#### b. Försök i nitrobenzolånga.

					27.	28.
Upphe	ettr	ningstem	pera	tur	211,0	211,0.
Skalga	ang	före oc	h ef	ter försöket	0,25	-0,50.
Utslag	; i	korriger	ade	skaldelar	213,94	213,75.
))	))	kalorier			12,315	12,304.
))	))	>>	för	platinan	4,743	4,743.
))	>>	))	för	titansyran	7,572	7,561.
Titans	yra	ans spec.	vä	rme 211—0°	0,1792	0,1790.

#### c. Försök i difenylaminsyra.

		29.	30.
Upphettning	gstemperatur	301,5	301,5.
Skalgång fö	ire och efter försö	ket — 0,51	1,02.
Utslag i ko	rrigerade skaldelar	310,85	311,10.
» » ka	lorier	17,894	17,908.
)) ))	» för platinan	6,777	6,777.
)) ))	» för titansyra	n 11,117	11,131.
Titansyrans	spec. värme 300-	_0° 0,1841	0,1844.

#### d. Försök i svafvelånga.

		31.	32.
Upphettning	gstemperatur	440,0	440,0.
Skalgång fö	re och efter försöket	0	0.
Utslag i ko	rrigerade skaldelar	467,30	463,44.
» » ka	lorier	26,900	26,677.
)) ))	» för platinan	9,891	9,891.
)) ))	» för titansyran	17,009	16,786.
Titansyrans	spec. värme 440—0	° 0,1931.	0,1906.

I följande tabell äro resultaten af de anförda experimenten sammanställda med angifvande af medelvärden för hvarje särskild försöksserie:

Tempe-	(	Frundän	nenas			Oxid	ernas	
ratur-	spec. v	ärme.	atomv	ärme.	spec.	värme.	molekyla	ırvärme.
gränser.	Ge.	Ti.	Ge.	Ti.	${\rm GeO}_2$ .	${ m TiO}_2$ .	${ m GeO}_2$ .	$\overline{\mathrm{TiO}_{2}}$ .
100-0	0,0737	0,1125	5,33	5,40	0,1291	0,1785	13,59	14,25
211-0	0,0737	0,1125	5,59	6,18	0,1291	0,1791		14,29
301,5-0	0,0768	0,1485	5,65	7,13	_	0,1843	_	14,70
440-0	0,0757	0,1620	5,47	7,77	_	0,1919	_	15,30

Af dessa siffror visar det sig, 1:0 att båda de pröfvade elementen vid lägre temperatur hafva ett atomvärme, som med en enhet understiger det normala värdet, 2:0 att alla försöksserierna gifvit samma siffra för germanium, under det att deremot titan redan i andra serien antager ett normalt atomvärme, för att vid än högre temperatur stegra detsamma långt derut-öfver; 3:0 att germanium i detta hänseende afviker från den vanliga regeln på ett högst anmärkningsvärdt sätt, men 4:0 att deremot dess oxid med hänsyn till sitt molekylarvärme visar den bästa öfverensstämmelse med andra i detta hänseende undersökta bioxider, såsom ur följande sammanställning framgår 1):

#### II. Ångtäthetsbestämningar.

Den metod, som vi begagna för samtidig bestämning af flygtiga kroppars ångtäthet och den dervid använda försökstemperaturen har nyligen blifvit utförligt beskrifven<sup>2</sup>). Vid följande försök måste vi alltefter substansens beskaffenhet låta den antaga ångform i upphettningskärl af glas, porslin eller platina. Porslinskärlen införskrefvos från Morlent frère's bekanta fa-

<sup>1)</sup> Se denna tidskrift 1883, n:o 1, s. 7.

<sup>2)</sup> Bih. till K. Sv. Vet.-Akad. Handl. 11, N:o 6 (1885). Journ. f. prakt. Ch. (2) 33, 1 (1886). Ann. d. ch. et de phys. (6) 9, 554 (1886).

brik i Bayeux genom benägen förmedling af Professor C. FRIE-DEL i Paris, till hvilken vi derför stå i tacksamhetsskuld; platinareservoiren var densamma, som Professor V. MEYER begagnat vid sina pyrokemiska undersökningar och som han och hans efterträdare i Zürich, Professor Hantzch välvilligt för en längre tid ställt till vår disposition.

De ämnen, hvilkas ångtäthet vi hade att bestämma, voro nu: germanium, dess tetrachlorid, tetrajodid och monosulfur. Endast med de tre sistnämnda föreningarne lyckades våra bemödanden; det fria elementet visade sig trots upprepade försök alltför svårflygtigt för att en ångtäthetsbestämning derå, äfven vid den högsta temperatur, vi kunde uppnå i en af MUENCKE förfärdigad PERROT's ugn, skulle kunna låta verkställa sig i en atmosfär af kolsyra. Germanium förgasade sig visserligen i rätt märkbar grad vid en temperatur, som säkerligen låg öfver 1,500° C., men likväl alltför långsamt och ofullständigt, för att medgifva en verklig mätning af dess ångtäthet. Så t. ex. iakttogo vi en gång med en invägd mängd af 0,0407 gr. germanium en gasutveckling af 3,02 cc. under loppet af 5 minuter. Vid den använda höga temperaturen hade porslinskärlets glasur råkat i fluss och massan uppmjukats så att sjelfva cylindern en gång något böjde sig; kom det under den rådande starka hvitglödgningshettan i beröring med den omgifvande chamottecylindern, så smälte det fast vid densamma, men någon verklig smältning af porslinet från Bayeux inträdde icke ens när hettan stegrades genom inblåsning af varm luft i ugnen medelst Schlösing's bläster.

För jemförelsens skull sökte vi också under samma omständigheter förgasa thallium och indium i porslinskärlen, men erhöllo dervid endast likartade och ännu ogynsammare resultat. Det kan likväl vara möjligt att dessa metaller låta förflygtiga sig i en atmosfer af vätgas.

#### Germantetrachlorid, $GeCl_4 = 213,80$ .

Föreningen invägdes i små glaskulor med lång, fin stjelk, hvilken afbröts på ett med diamant ristadt ställe, så snart kulan föll ner i den upphettade glasreservoiren.

Försök.	Invägd ehlorid.	Undanträngd gasvolym vid 0° och 0,760°.	Ångtäthet.	Försökstemperatur.
1. 2.	0,0601 gr. 0,1121 gr.	6,24 cc. 11,61 cc.	7,43 7,46	301,5° C.) I difenylaminånga.
3.	0,0421 gr.	4, 7 cc.	7,44	739,1° C. i Perrot's ugn.

Germantetrachloridens teoretiska ångtäthet är 7,40.

#### Germantetrajodid, $GeI_4 = 578,44$ .

Efter att hafva funnit att den gulröda jodiden sönderdelades redan vid den lägsta konstanta värmegrad af + 658° C., som vi kunde erhålla i PERROT's ugn och att dess kokpunkt å andra sidan låg så pass högt att föreningen i difenylaminånga af 301,5° C. knappt visade någon märkbar förgasning, sökte vi att mellan de angifna punkterna träffa en värmegrad, som jodiden kunde fördraga i gasform utan att sönderdelas. Vi företogo derför en ångtäthetsbestämning, hvarvid jodiden fick förgasa sig i en glasreservoir, som upphettades i svafvelånga af 440° C. Experimentet erbjöd inga synnerliga svårigheter, då svafvel upphettadt uti ett mantelrör af glas kokar ganska lugnt. Mantelröret spricker emellertid mången gång efter kallnandet.

Försök.	Invägd jodid.	Undanträngd gasvolym vid 0° och 0,760° Ångtäthet.		Försökstemperatur.
1.	0,1808 gr.	6,82 cc.	20,46 $17,19$	440° C. i svafvelånga.
2.	0,1832 gr.	8,23 cc.		658° C. i Perrot's ugn.

För germantetrajodid är den beräknade ångtätheten 20,00.

Jodidens molekyl existerar alltså osönderdelad såsom gas vid 440° C., men dissocieras, såsom af försök 2 framgår, vid högre

temperatur. Denna dissociation var också märkbar redan derigenom att försöksröret ännu varmt var fyldt af jodångor och att ett sublimat af små, väl utbildade jodkristaller efter kallnandet afsatte sig deri. Efter urspolning af röret med utspädd jodkaliumlösning bestämdes den fria joden deri genom titrering med natriumhyposulfit. Man fann 0.0204 gr. jod. Bestämningen kan naturligtvis endast göra anspråk på att tillnärmelsevis vara ett riktigt uttryck för jodidens dissociation, enär en del af den afsöndrade fria joden alltförväl kunnat under kallnandet förena sig med en vid den höga temperaturen sannolikt uppkommen dijodid,  $\mathrm{GeI}_2$ .

#### Germanmonosulfur, GeS = 104,30.

Då germanium enligt CL. WINKLER är ett2—4värdigt grundämne och alltså ger två serier af föreningar, var det af vigt att äfven bestämma molekylarstorleken hos någon förening af det divalenta germanium för att dermed erhålla säker upplysning om denna series kemiska konstitution. Dertill egnade sig monosulfuren synnerligen väl. Bestämningarne utfördes i porslinskärl från Bayeux i Perrot's ugn, utan att likväl temperaturen dervid närmare undersöktes. Sulfuren invägdes uti en liten del af ett kritpipskaft och fick inlagd deruti vid försöket falla ner i porslinsreservoiren.

Försök.	Invägd substans.	Undanträngd gasvolym vid 0° och 0,760°.	Ångtäthet.	Försökstemperatur.
1.	0,0609 gr.	11,09 cc.	3,54	Utan bläster omkr. 1100° C.
2.	0,0277 gr.	6,93 cc.	3,09	Med bläster omkr. 1500° C.

Germansulfurens beräknade ångtäthet är 3,60.

Af de anförda talen visar sig, att den gasformiga sulfuren vid rödglögdningshetta verkligen motsvarar formeln GeS. Vid hvitglödgningstemperatur synes molekylen dissociera sig (möjligen i germanium och svafvel), utan att vi likväl varit i tillfälle att närmare bestämma arten af denna dissociation af brist på material.

En liten återstod af den rena sulfur, som Cl. Winkler sändt oss, blef vid företagen omsmältning i ett trångt glasrör uti kolsyreatmosfär, hvarvid luften tyvärr icke var fullständigt utestängd, delvis oxiderad, derigenom uppblandad med bioxid och gaf i följd häraf en något för hög ångtäthet, nämligen i två försök 3,82 och 3,90 och då Winkler tillfälligtvis äfven hade förbrukat hela sitt förråd af ren sulfur, så nödgades vi för närvarande afstå från att vidare fullfölja vår undersökning öfver denna förening.

## III. Germantetrachloridens kritiska temperatur och tension.

Chloridens kokpunkt ligger enligt Winkler vid + 86° C. Dess kritiska temperatur hafva vi bestämt till 276,9. Ångans tension, uttryckt i atmosfäriskt tryck och bråkdelar deraf vexlar med temperaturen på följande sätt:

Temperatur.	Tryck.	Anmärkningar.
10,7	0,073	
16,8	0,090	
30,0	0,151	
40,0	0,231	I barometervacuum.
50,0	0,33	
69,0	0,50	•
70,7	0,67	)
86,0	1,00	Enligt Winkler's uppgift.
185,0	7,0	I anilinånga med CAILLETET's apparat.
202,8	11,5	
215,0	15,0	
$234,_{2}$	21,5	
244,5	26,	I difenylaminbad med CAILLETET's apparat.
255,0	28,	
266,0	32,5	
276,9	38,	Kritisk temperatur och kritiskt tryck.

#### Skänker till Vetenskaps-Akademiens Bibliothek.

(Forts. från sid. 2.)

Stockholm. Stadsfullmäktige.

Berättelse om Stockholms kommunalförvaltning. Årg. 17 (1884). 8:o.

Abbeville. Société d'émulation.

Bulletin des procès-verbaux. Année 1885. 8:0.

Auxerre. Société des sciences historiques et naturelles de l'Yonne. Bulletin. Vol. 39 (1885): Sem. 2; 40 (1886): 1. 8:o.

Belfast. Natural history and philosophical society.

Report and proceedings. 1885/86. 8:o.

Bordeaux. Société des sciences physiques et naturelles.

Mémoires. (3) T. 1-2: Cah. 1. 1884-1885. 8:0.

Observations pluviométriques et thermométriques faites dans le dép. de la Gironde 1883/84—1884/85. 8:o.

Catania. Accademia Gioenia di scienze naturali.

Atti. (3) T. 19. 1886. 4:o.

Köpenhamn. K. Danske Videnskabernes Selskab.

Skrifter. (6) Naturv. og math. Afd. Bd. 2: 11; 3: 4; 4: 2. 1886. 4:o. Forhandlinger. Aar 1886: N:o 2. 8:o.

Leeds. Philosophical and literary society.

Annual report. 1885/86. 8:o.

MIALL, L. C. Description of the remains of Megalichthys in the Leeds museum. Leeds 1885. 8:o.

London. Nautical almanac office.

The nautical almanac and astronomical ephemeris. Year 1890. 8:0.

— Chemical society.

Journal. Vol. 49-50 (1886). 8:o.

Abstracts of the proceedings. Vol. 2 (1886). 8:o.

— R. Geographical society.

Proceedings. Vol. 8 (1886): N:o 1-12. 8:o.

Lyon. Académie des sciences, belles-lettres et arts. Mémoires. Classe des lettres. Vol. 23 (1885/86). St. 8:o.

- Société d'agriculture, histoire naturelle et arts utiles.

Annales. (5) T. 6—8 (1883–85). St. 8:o.

-- Société Linnéenne.

Annales. Nouvelle (2) série. T. 30-31 (1883-84). St. 8:o.

Cartulaire Lyonnais publié par M. C. Guigue. T. 1. Lyon 1885. 4:0.

Melbourne. Public library and museums.

v. Müller, F. Description and illustrations of the myoporinous plants of Australia. 2. 1886. 4:o.

Milano. R. Istituto Lombardo di scienze e lettere.

Memorie. Classe di scienze matem. e nat. Vol. 15; Fasc. 4; 16: 1. 1885—1886. 4:o.

Rendiconti. (2) Vol. 18 (1885). 8:o.

(Forts. å sid. 30).

Öfversigt af Kongl. Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar, 1887. N:o 1. Stockholm.

Konstruktion mittelst Lineals und Cirkels der Curven vierter Ordnung vom Geschlechte 2.

Von C. F. E. Björling.

[Mitgetheilt den 12. Januar 1887.]

Die Konstruktion $^1$ ) der allgemeinen  $C^3$  aus 9 gegebenen Punkten ist bekanntlich von Chasles und Cremona gefunden. Mittelst qvadratischer Transformation leitet man hieraus die Konstruktion anderer Curven vom Geschlechte 1 ab, z. B. diejenige

einer  $C^4$  mit 2 Doppelpunkten aus diesen und 8 anderen gegebenen Punkten;

einer  $C^5$  mit 5 Doppelpunkten aus diesen und 5 anderen Punkten; u. s. w.

In derselben Art wird die Konstruktion verschiedener Curven vom Geschlechte 2 zu derjenigen der einfachsten unter ihnen, der  $C^4$  mit einem Doppelpunkte, zurückgeführt. Wenn es sich z. B. von der Konstruktion einer  $C^5$  mit 4 Doppelpunkten aus diesen und 8 anderen Punkten handelt, nehmen wir drei von jenen zu Fundamentalpunkten einer qvadratischen Transformation, und das Problem wird so zur Konstruktion einer  $C^4$  mit einem Doppelpunkte aus diesem und 11 anderen gegebenen Punkten zurückgeführt. Mit diesem Probleme werden wir uns hier beschäftigen.

<sup>1)</sup> Das Wort wird hier immer im obengenannten Sinne gebraucht. — Wir schreiben C<sup>m</sup> für "ebene Curve m:ter Ordnung».

Es ist dem Verf. unbekannt, ob dasselbe früher gelöst ist. Dass es lösbar sein muss, lässt sich schon daraus vermuthen, dass, wenn die Gleichung der  $C^4$  gegeben ist, die Coordinaten der Schnittpunkte jedes Strahls durch den Doppelpunkt mit der Curve aus einer Gleichung zweiten Grades bestimmt werden.

Wir erinnern zuerst von den folgenden bekannten Sätzen:

- 1) Die Schnittpunkte entsprechender Curven (Individe) in zwei projektivischen Büscheln von der m:ten und der n:ten Ordnung erzeugen eine  $C^{m+n}$ , die durch alle Basispunkte der Büschel geht.
- 2) Wenn die beiden Büschel einen gemeinsamen Basispunkt haben, wird dieser ein Doppelpunkt in  $C^{m+n}$ .
  - 3) Jede  $C^{m+n}$  kann auf diese Art erzeugt werden.

Die fragliche  $C^4$  kann also von den Schnittpunkten entsprechender Individe in einem Strahlen- und einem damit projektivischen  $C^3$ -Büschel erzeugt werden, wenn das Centrum des ersten in einem Basispunkte des zweiten liegt. Dieser Punkt wird der Doppelpunkt der  $C^4$ .

- 4) Wenn 8 Basispunkte eines  $C^3$ -Büschels gegeben sind, ist der 9:te von ihnen eindeutig bestimmt.
- 5) Wenn 7 gemeinsame Punkte (a, b, c, d, e, f, g) zweier  $C^3$ , und dazu zwei von jeder gegeben sind, können die beiden übrigen gemeinsamen Punkte x, x' konstruirt werden.

Denn wenn man erstens die 4 Punkte a, b, c, d herausnimmt, kann das durch die 5 Punkte e, f, g, x, x' bestimmte Kegelschnitt konstruirt werden 1). Ebenso kann man a, b, c, e herausnehmen und das durch d, f, g, x, x' bestimmte Kegelschnitt konstruiren. x, x' sind also zwei gemeinsame Punkte dieser Kegelschnitte, von welchen die anderen f, g schon gegeben sind.

Da diese beide x, x' einander eindeutig bestimmen, also paarweise zusammenhören, benennen wir dieselben immer im

<sup>1)</sup> S. z. B. Durège, Die ebenen Curven dritter Ordnung (Leipzig 1871). S. 158.

öfversigt af k. vetensk.-akad. förhandlingar 1887, N:o 1. 21

folgenden »konjugirte Punkte» und bezeichnen sie mit denselben Buchstaben, von denen der eine markirt wird.

Wir benutzen auch die folgende, nicht ungewöhnliche Bezeichnung:

$$[a_1, a_2 \ldots a_{n^2}] (b_1, b_2 \ldots b_p) \overline{\wedge} [\alpha_1, \alpha_2 \ldots \alpha_{n^2}] (\beta_1, \beta_2 \ldots \beta_p),$$

welche bedeutet: Ein  $C^m$ -Büschel mit den Basispunkten  $a_1, a_2 \dots a_{m^2}$  ist mit einem  $C^n$ -Büschel mit den Basispunkten  $\alpha_1, \alpha_2 \dots \alpha_{n^2}$  projektivisch, und zwar so, dass den p Individen des ersten, die durch die Punkte  $b_1, b_2 \dots b_p$  bestimmt sind, entsprechen die p Individe des zweiten, die durch die Punkte  $\beta_1, \beta_2 \dots \beta_p$  bestimmt sind.

(Von den Basispunkten können wir auch mehrere in eine Gruppe G zusammenfassen.)

Für  $p \leq 3$  findet dieses natürlich immer statt. Für p > 3 bedeutet es bekanntlich, dass das anharmonische Verhältniss zwischen je vier der genannten Individe des ersten Büschels mit demselben Verhältnisse zwischen den vier entsprechenden des zweiten immer gleich ist.

Der Doppelpunkt  $\delta$  und 11 andere Punkte der  $C^4$  seien nun gegeben; der erste wird zum Centrum des Strahlenbüschels genommen. Nimmt man denselben und 7 andere der gegebenen Punkte zu Basispunkten eines  $C^3$ -Büschels, bleiben 4 übrig, also zu viele um das projektivische Entsprechen feststellen zu können. Wir können also nur  $\delta$  und 6 von den anderen Punkten nehmen, und müssen den 8:ten (und damit den 9:ten) Basispunkt so wählen, dass die 5 Individe des  $C^3$ -Büschels, die von den 5 übrigen Punkten bestimmt werden, den 5 durch dieselben Punkte gehenden Strahlen des ersten Büschels entsprechen. Wenn diese Basispunkte gefunden sind, ergiebt sich die Konstruktion von selbst; man hat nur auf jedem Strahle durch  $\delta$  die zwei übrigen Punkte zu bestimmen, worin derselbe von der entsprechenden  $C^3$  geschnitten wird.

Das Problem ist also zum folgenden zurückgeführt:

(A) Gegeben sind 7 feste Punkte (die Gruppe G), 5 andere a, b, c, d, e, und 5 Strahlen Ol, Om, On, Op, Oq; man soll zwei Punkte x, x' so bestimmen, dass

$$[G, x, x'](a, b, c, d, e) \overline{\wedge} [O](l, m, n, p, q).$$

Diesen zwei Bedingungen müssen unter den  $\infty^2$  Punkten der Ebene eine endliche Anzahl Punktpaare x, x' genügen.

Dieses Problem hängt vom folgenden ab:

(B) Gegeben sei die Gruppe G von 7 Punkten, 4 andere a, b, c, d, und 4 Strahlen Ol, Om, On, Op; welcher ist der Ortzwei solcher Punkte x, x', dass

$$[G, x, x'](a, b, c, d) \overline{\wedge} [O](l, m, n, p)$$
?

Wir stellen zuerst folgende Betrachtung an. G, u, u' seien die Basispunkte eines  $C^3$ -Büschels; G, v, v' diejenigen eines anderen; drei Punkte a, b, c sind gegeben um das projektivische Entsprechen festzustellen. Der Ort der beiden Schnittpunkte entsprechender Individe der beiden Büschel ist, nach den Sätzen 1) und 2), eine  $C^6$ , die durch a, b, c, u, v und ihre konjugirte a', b', c', u', v' einfach geht, und in G sieben Doppelpunkte hat.

d, d' seien ferner zwei konjugirte Punkte auf derselben  $C^6$ , Schnittpunkte entsprechender  $C^3$ -Individe. Da ist also

$$[G, u, u'](a, b, c, d) \overline{\wedge} [G, v, v'](a, b, c, d),$$

und dasselbe findet statt, in welchen Punkten von  $C^6$  man die u, u' auch verlegen mag. Diese Curve ist also der in (B) gesuchte Ort; sie ist bestimmt von 1:0) der Gruppe G (3.7 = 21 Bedingungen), 2:0) den 4 Punkten a, b, c, d (und ihren konjugirten), 3:0) dem anharmonischen Verhältnisse [O] (l, m, n, p), es sei k.

Mittelst des letzten lässt sich die Tangente der  $C^6$  in jedem der Punkte a, b, c, d bestimmen. Das anharmonische Verhältniss zwischen 4  $C^3$ -Individen

ist offenbar mit demselben Verhältnisse zwischen ihren Tangenten in x gleich. x nähere sich nun a längs der  $C^6$ ; die erste jener vier  $C^3$  berührt dann  $C^6$  in a; ihre gemeinsame Tangente in a ist die durch diesen Punkt gehende Gerade, deren anharmonisches Verhältniss mit den 3 Tangenten der 3 übrigen  $C^3$  gleich k ist.

Die im Probleme (A) gesuchten Punkte x, x' müssen also auf zwei  $C^6$  liegen, von welchen jede in G 7 Doppelpunkte hat und durch 4 übrige Punkte (resp. a, b, c, d und a, b, c, e) nebst einem anharmonischen Verhältnisse bestimmt wird. Diese  $C^6$  haben schon 34 gemeinsame Punkte (G = 28 und a, a', b, b', c, c'); die übrigen zwei sind also x, x'.

Um diese zu konstruiren, beziehen wir zwei ebene Systeme  $E_x$ ,  $E_y$  1-2-deutig auf einander 1). Die Koordinaten  $x_1$ ,  $x_2$ ,  $x_3$  eines Punktes des ersten seien mit denjenigen  $y_1$ ,  $y_2$ ,  $y_3$  eines Punktes des zweiten durch die Gleichungen

(1) 
$$y_i = \varrho \cdot \varphi_i(x_1, x_2, x_3) \quad (i = 1, 2, 3)$$

verbunden, wo  $\varrho$  ein konstanter Faktor ist, und die  $\varphi_i(x_1, x_2, x_3)$ = 0 drei  $C^3$ , die durch dieselben 7 festen Punkte G gehen, dar-

stellen. Den  $\infty^2$  y-Geraden  $\sum_{i=1}^{3} \alpha_i y_i = 0$  entsprechen also die  $\infty^2$ 

»Transformationscurven»
$$\sum_{i}^{3} \alpha_{i} q_{i}(x_{1}, x_{2}, x_{3}) = 0.$$

Einem x-Punkte entspricht ein einziger y-Punkt, mit Ausnahme der 7 »Fundamentalpunkte» G, jedem von welchen eine Gerade in  $E_y$  entspricht (»Fundamentalgerade»).

Einem y-Punkte entsprechen dagegen in  $E_x$  zwei konjugirte Punkte a, a', die übrigen Schnittpunkte zweier Transformationscurven. Dieselben können also konstruirt werden, sobald von jeder der beiden Curven zwei (nicht konjugirte) Punkte ausser

<sup>1)</sup> Die Theorie solcher Beziehung im allgemeinen ist ausführlich dargestellt von R. DE PAOLIS, Le Trasformazione piane doppie (Atti della R. Accademia dei Lincei. Ser. III. Vol. 1).

G gegeben sind. Auch ergiebt sich, sobald der eine Punkt des Paares gegeben ist, der andere von sich selbst.

Wenn die Fundamentalgruppe G gegeben ist, enthalten die Gleichungen (1) acht übrige Konstanten. Um die Beziehung zwischen den Systemen festzustellen, genügt es also vier Punkte (a, b, c, d) in  $E_x$  als den vier (A, B, C, D) in  $E_y$  entsprechende anzunehmen. Der  $C^3$ -Büschel [G, a, a'] (b, c, d) ist dann mit dem Strahlenbüschel [A] (B, C, D) projektivisch.

Gegeben sei nun ein fünfter Punkt M in  $E_y$ ; wir suchen den entsprechenden m in  $E_x$ . Dieser wird bestimmt als gemeinsamer Punkt zweier Transformationscurven, solcher dass

$$[G,a,a']\,(b,c,d,m)\,\overline{\wedge}\,[A]\,(B,C,D,M),$$
 und zugleich

$$[G, b, b'](a, c, d, m) \overline{\wedge} [B](A, C, D, M).$$

In derselben Art wird M aus m oder m' bestimmt.

Zwei projektivischen Strahlenbüschel in  $E_y$  erzeugen eine  $C^2$ ; die entsprechenden  $C^3$ -Büschel in  $E_x$  eine  $C^6$  mit Doppelpunkten in G. Jeder von diesen Doppelpunkten entspricht den zwei Schnittpunkten der  $C^2$  mit einer von den sieben Fundamentalgeraden in  $E_y$ .

Gegeben seien nun in  $E_x$  ausser G die oben erwähnten zwei Punktqvadrupel (a, b, c, d), (a, b, c, e) und die zwei anharmonischen Verhältnisse; man sucht die zwei übrigen Schnittpunkte der beiden  $C^6$ . Wir konstruiren die entsprechenden zwei Punktqvadrupel (A, B, C, D), (A, B, C, E) in  $E_y$ ; jeder von ihnen, nebst dem zugehörigen anharmonischen Verhältnisse, bestimmt eine  $C^2$ ; diese haben schon drei gemeinsame Punkte A, B, C; wir konstruiren den vierten Y. Diesem entspricht in  $E_x$  das gesuchte Punktpaar x, x'.

Öfversigt af Kongl. Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar, 1887. N:o 1. Stockholm.

# Meddelanden om Bohuslänska Spongior.

## Af Konrad Fristedt.

[Meddeladt den 12 Januari 1887 genom S. Lovén.]

Sommaren 1886 företog jag med understöd af Kongl. Svenska Vetenskapsakademien en resa till Bohuslän i syfte att vid zoologiska stationen Kristineberg studera utvecklingen af någon af de i Gullmarfjorden vanligaste kalksvamparne. Under min vistelse der erhöllos genom draggning fyra i mitt föregående arbete om Bohuslänska spongior ej omnämnda former. Öfver dessa skall jag härnedan lemna beskrifningar och i korthet bifoga några anmärkningar om några af de förut beskrifna. Af Rev. A. M. Norman har jag nemligen fått mottaga en rikhaltig preparatsamling, gjord af Bowerbanks typexemplar, och har derigenom kunnat komma till klarhet om en del saker, som jag förut lemnat oafgjorda. Denna samling har jag öfverlemnat till Riksmuseum.

### Genus Aplysilla F. E. SCHULTZE.

Aplysilla rosea F. E. Schultze.

Aplysilla rosea F. E. Schultze, Zeitschr. für wiss. Zool., 1878, Bd. 30, Pag. 416, Taf. 23, Fig. 16—17; Taf. 24, Fig. 29.

Af denna för vår fauna högst intressanta spongia erhölls ett enda exemplar. Detta var särdeles vackert och fullkomligt oskadadt. Längden är 40 mm., det bredaste stället 17 mm., det smalaste, som är midtpå, 10 mm. Exemplaret är något

tilltryckt från sidorna, så att höjden är störst längs midten, der den är omkring 15 mm. Ytan är glatt och slemmig samt besatt med från sidorna tillplattade, raka eller klolikt böjda utskott. Dessa variera ej särdeles i storlek, längden är omkring 4 mm. och bredden vid basen 3—4 mm. Från spetsen af klon utstråla tätt liggande strimmor ned mot svampytan. Oftast sammanflyta strimmorna från närliggande utskott.

Dessa klolika utskott bildas af dermis, som är mycket elastisk, och de yttersta grenarne af fibrerna. Vanligen är fiberspetsen helt och hållet innesluten inom dermalmembranen, men stundom utträder den något litet, och utskottet slutar då i en fin brungul spets. De inre lösare väfnaderna såväl som fibrerna öfverensstämma fullkomligt med den beskrifning och de figurer, F. E. Schultze lemnat.

Denna art upptager ej främmande fasta kroppar i sina fibrer, och skiljer sig derigenom från den af CARTER<sup>1</sup>) beskrifna *Aplysina nævus* CARTER, hvilken den i flere afseenden liknar.

Färgen, som var sammetsröd hos exemplaret i friskt tillstånd, bleknar något vid spritläggning.

Fyndort. Bohuslän, Koster; djup 180 meter.

### Genus Microciona Bow.

Microciona lævis Bow.

Microciona lævis Bowerbank, Mon. Brit. Spong., Vol. 2, pag. 127; Vol. 3, pl. 23, fig. 8-11.

Af denna art erhöllos trenne exemplar, som alla sutto fästade på grenar af Oculina. Våra exemplar öfverensstämma nästan helt och hållet med Bowerbanks beskrifning och figurer. Spicula acuta äro af olika storlek; de större så väl som de mindre äro svagt spinösa (»microspined») vid basen och ofta nog försedda med en ansvällning derstädes. Spicula spinosoacuta äro jemförelsevis korta samt helt och hållet taggiga. Så långt är öfverensstämmelsen med af Bowerbank beskrifna

<sup>1)</sup> Ann. Mag. Nat. Hist., Ser. 4, Vol. 18, 1876

öfversigt af K. vetensk.-akad. förhandlingar 1887, N:o 1. 27

exemplar fullständig. Hvad beträffar de aterstående spicula, de tricurvato-acria, så äro de hos våra exemplar af tvenne väl skilda slag. Talrikast äro de, som öfverensstämma med dem Bowerbank afbildat, men derjemte finnas äfven ytterst fina och nästan blott midtpå böjda spicula tricurvato-acria, som mycket påminna om de hos *Halichondria mutula* Bow. afbildade, op. cit. Vol. 3, pl. 74, fig. 7. Dessa sistnämnda spicula äro ej omnämnda af Bowerbank, men de äro, som sagdt, ytterst fina och mindre talrika, hvarför möjligen ett förbiseende egt rum.

Fyndort: Bohuslän, Väderöarne; djup 180 meter.

### Genus Cometella O.S.

Cometella pyrula Carter.

Cometella pyrula Carter, Descript. and fig. of deep-sea spong. and their spicules, from the Atl. Ocean, dredged up on board H. M. S. Porcupine, chiefly in 1869; pag. 388, pl. 14, fig. 20 och pl. 15, fig. 38. (In Ann. Mag. Nat. Hist., Ser. 4, Vol. 18, 1876).

De exemplar, som erhöllos af denna art, afvika till formen mycket från Carters beskrifning. De bildade alla temligen tunna inkrusteringar å Terebratulinor, då deremot Carters enda fullständiga exemplar är päronformigt, genom en tydligt afsatt stjelk fästad vid en sten. Öfriga delar, såsom nålarnes form och läge, ytan o. s. v. öfverensstämma dock fullkomligt med Carters beskrifning och figurer, och då jag derjemte haft päronformiga exemplar från Skagerrack att jemföra med, hvilka exemplar till alla delar utom formen öfverensstämma med de af mig erhållna, har jag ej dragit det minsta i betänkande att identifiera dessa från Bohuslän med ofvanstående.

Fyndort: Bohuslän, Kosteröarne; djup 180 meter.

Genus Esperia Nardo sens. lat. Fristedt.

Esperia pustula n. sp.

Esperia tenuiter incrustans, pustulosa. Oscula parva, inconspicua. Consistentia fragilis.

Spicula quatuor generum: spinoso-acuta, biclavato-obtusa, C- et S-curvato-acria et æquali-ancorata.

Color: Specimen exsiccatum album.

Habitat. Specimen unicum ad insulas Väderö inventum; prof. 150 meter.

Vårt enda exemplar af denna svamp 'är mycket litet, 5 mm. långt och 2 mm. tjockt, samt inkrusterar en Oculina-gren.

Spicula äro af fyra slag. Spicula spinoso-acuta äro temligen få och hafva ungefär samma läge som samma slags nålar hos slägtet Hymedesmia Bow.; de äro alltid svagt böjda samt helt och hållet taggiga. Deras längd är 0,35 mm. Spicula biclavato-obtusa äro vida talrikare; de äro alltid raka och af de föregåendes längd. Spicula C- och S-curvato-acria äro mycket stora och tjocka. Längden mellan båda spetsarne hos ett C-formigt är omkring 0,1 mm. Spicula æquali-ancorata äro af två slag. De större äro mera afrundade i ändarne än de mindre. De förekomma båda i ungefär samma antal. Längden af de större är 0,025 mm., de mindre 0,012 mm.

Sedan jag genom den rikhaltiga preparatsamling, Rev. A. M. Norman godhetsfullt tillsändt mig, blifvit satt i tillfälle att anställa jemförelse mellan Bowerbanks typer och svenska svampexemplar, har det blifvit möjligt att afgöra en del saker, som jag i mitt föregående arbete måst lemna oafgjorda.

Hvad först beträffar mitt slägte Vosmæria, så är det antagligen identiskt med O. Schmidts Inflatella, och namnet torde för öfrigt under alla förhållanden utgå, såsom förut användt af v. Lendenfeld). Den af mig beskrifna arten, Vosmæria crustacea Fristedt, är utan tvifvel identisk med den af Vosmær i »Bijdragen tot de Dierkunde» 1885 beskrifna Inflatella? spec. Sistnämnde arbete af Vosmær kom mig dock för sent tillhanda för att jag skulle kunna göra denna identifiering i mitt arbete öfver svenska Spongior.

<sup>1)</sup> Mon. Austr. Sponges.

Stylopus coriaceus Fristedt, op. cit. pag. 28, tafl. 2, fig. 8a—8g, tror jag mig äfven med full sannolikhet kunna anse som identisk med Hymeniacidon Dujardinii Bow. — I de preparat af Isodictya Barleei Bow., som Rev. A. M. Norman sändt mig, fann jag, såsom jag också väntat, spicula ancorata, och kan derför nu anse min Esperia foliata Fristedt såsom synonym till densamma.

Slutligen vill jag endast omnämna, det jag i Spongiesamlingen i Stockholms Riksmuseum äfven funnit typiska exemplar af *Raspailia abyssorum* CARTER, hvarföre mitt med stjernspicula försedda kanske rätteligen bort uppställas som en varietet.

### Skänker till Vetenskaps-Akademiens Bibliothek.

(Forts. från sid. 18.)

Montpellier. Académie des sciences et lettres.

Mémoires. Section de médecine. T. 6: Fasc. 1 (1885/86). 4:0.

» des lettres. T. 7: F. 3 (1885/86). 4:0.

Montreal. Royal society of Canada.

Proceedings and transactions. Vol. 3 (1885). 4:o.

Nancy. Académie de Stanislas.

Mémoires. (5) T. 3 (1885). 8:0.

Société des sciences.

Bulletin. (2) T. 7 (1885). 8:0.

Neapel. Zoologische Station.

Zoologischer Anzeiger, herausg. von V. Carus. Jahrg. 9 (1886): N:o 213-240. 8:o.

Paris. École polytechnique.

Journal. Cah. 55. 1885. 4:o.

- Société entomologique de France.

Annales. (6) T. 5 (1885): 1-4. 8:0.

Rom. Direzione generale della statistica.

Pubblicazioni. 13 band.

Toulouse. Académie des sciences, inscriptions et belles-lettres.

Mémoires. (8) T. 7: 1-2. 1885. 8:0.

Troyes. Société académique d'agriculture, arts et belles-lettres du dép. de l'Aube.

Mémoires. T. 49 (1885). 8:o.

### Hr Lektor A. E. Törnebohm.

Zeitschrift der Deutschen geologischen Gesellschaft. Bd. 26—38; Register zu Bd. 21—30. Berlin 1874—1886. 8:o.

BARROIS, CH. Recherches sur les terrains anciens des Asturies et de la Galice. Texte & Atlas. Lille 1882. 4:o.

Benecke, E. W. & Cohen, E. Geognostische Beschreibung der Umgegend von Heidelberg. H. 1. Strassb. 1879. 8:0.

COHEN, E. Erläuternde Bemerkungen zu der Routenkarte einer Reise von Lydenburg nach den Goldfeldern und von Lydenburg nach Delagoa bay im östlichen Süd-Afrika. Hamb. 1875. 8:o.

Lossen, K. A. Der Boden der Stadt Berlin. Text & Atlas. Berlin 1879. 8:0 & 4:0.

Pošepný, F. Die Goldbergbaue der Hohen Tauern... Wien 1879. 8:0.

— Die Erzlagerstätten von Kitzbühel in Tirol... Wien 1880. 8:0.

 Die Erzlagerstätten am Pfundererberg bei Klausen in Tirol. Wien 1880. 8:o.

— Geologie und Bergbau in ihren gegenseitigen Beziehungen. Wien 1880. 8:0.

(Forts. å sid. 38.)

Öfversigt af Kongl. Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar 1887. N:o 1. Stockholm.

Meddelanden från Upsala kemiska Laboratorium.

## 123. Om den Brönner'ska amidonaftalinsulfonsyran.

### Af S. Forsling.

[Meddeladt den 12 Januari 1887 genom P. T. CLEVE.]

Brönner har patenterat<sup>1</sup>) ett förfarande att genom inverkan af amoniak på  $\beta$ -naftolsulfonsyra framställa en  $\beta$ -amidonaftalinsulfonsyra, som användes för beredning af azofärgämnen. Denna syra har ännu icke blifvit närmare undersökt, hvarför jag underkastat den och dess salter en utförligare undersökning och sökt utreda dess konstitution. Materialet till undersökningen har jag erhållit från Brönner'ska färgämnefabriken i Frankfurt am Main. Råmaterialet var ganska rent, ehuru ej alldeles fritt från en lättlösligare isomerisk syra, hvarför det öfverfördes till bariumsalt. Bariumsaltet till  $\beta$ -amidonaftalinsulfonsyran är nämligen lättlösligt i kokande, men svårlösligt i kallt vatten. Vid afsvalning af varm lösning utkristalliserar det derför, under det att i lösningen stannar bariumsaltet till den andra syran, hvilket är lättlösligt såväl i kallt som i varmt vatten. Med samma fördel kan man ock använda kalciumsaltet. Ur dessa salter har sedan syran med dess salter och öfriga derivat blifvit framställd.

## $\beta$ -Amidonaftalin- $\beta$ -sulfonsyra,

$$C_{10}H_6\begin{cases} NH_2\\ SO_2H + H_2O. \end{cases}$$

Syran är ytterst svårlöslig i vatten. Dess löslighet i kallt vatten är endast något öfver 0,01 procent. Vid ansyrande af

<sup>1)</sup> Berichte d. Deutsch. Chem. Ges. 1883, s. 1517.

dess salters lösningar utfaller den i form af färglösa sidenglänsande blad eller fjäll, innehållande I molekyl kristallvatten. Denna  $\beta$ -amidonaftalinsulfonsyra skiljer sig till sina egenskaper väsentligt från den ur  $\beta$ -naftylamin med svafvelsyra framställda svårlösliga  $\beta$ -amidonaftalinsulfonsyran. Dess löslighet är i vatten mycket mindre. Vidare utmärka sig såväl syran som många af dess salter för sin praktfulla sidenglans, en egenskap, som den ur  $\beta$ -naftylamin framställda svårlösliga syran alldeles saknar. Syrans lösning i vatten fluorescerar blått.

Vattenfri syra gaf vid analys:

	Funnet.	Beräknadt
$\mathbf{C}$	53,78	53,81
$\mathbf{H}$	4,88	$4,_{04}$
N	6,45	6,28
$\mathbf{S}$	14,38	14,35.

Den kristalliserade syran förlorade vid torkning 7,63 proc. kristallvatten, ber. 7,47.

## Salter af $\beta$ -amidonaftalin- $\beta$ -sulfonsyra.

De flesta af de salter, jag framställt för att närmare karakterisera syran, isynnerhet alkalisalterna och de alkaliska jordarternas salter kristallisera ur lösning i vatten i praktfullt sidenglänsande blad eller nålar. Salterna äro i allmänhet svårlösliga i vatten. Deras lösningar fluorescera blått. De äro alla med undantag af ammoniumsaltet ganska beständiga, och kunna utan sönderdelning upphettas till  $180^{\circ}$  C. Vid stark upphettning afgifva de  $\beta$ -naftylamin.

Alkalisalterna och de alkaliska jordarternas salter äfvensom zinksaltet äro framställda ur den fria sulfonsyran med motsvarande karbonat. De öfriga salterna hafva blifvit framställda ur natriumsaltet till sulfonsyran med ett i vatten lättlösligt salt af motsvarande metall.

 $Kaliumsaltet - C_{10}H_6NH_2SO_3K + H_2O -- kristalliserar i långa, hvita, sidenglänsande nålar. Det är temligen svårlösligt$ 

ÖFVERSIGT AF K. VETENSK.-AKAD. FÖRHANDLINGAR 1887, N:o 1. 33

i kallt vatten. Sålunda erfordrar 1 del kaliumsalt inemot 40 till 45 delar kallt vatten. Öfver svafvelsyra förlorar saltet fort sitt kristallvatten.

Analys: I procent

	Funnet.	Beräknadt.
K	13,96	14,01
$\mathrm{H_2O}$	6,66	6,45.

 $Ammoniumsaltet \ --- \ C_{10}H_6NH_2SO_3NH_4 \ + \ H_2O \ --- \ kristalliserar \ i \ breda, hvita, sidenglänsande nålar. Saltet är temligen lättlösligt i vatten. Öfver svafvelsyra afger det liksom kaliumsaltet lätt sitt kristallvatten. Upphettadt till <math display="inline">180^\circ$  afger det ammoniak och fri sulfonsyra återstår.

Till 110° torkadt salt gaf vid analys:

I procent

Analysen på kristallvatten:

$$\begin{array}{ccc} & \text{Funnet.} & \text{Beräknadt.} \\ \dot{H}_2O & 7,09 & 6,98. \end{array}$$

 $Natriumsaltet - C_{10}H_6NH_2SO_3Na + 2H_2O$  — kristalliserar i hvita, sidenglänsande nålar. Dess löslighet i vatten är i det närmaste lika kaliumsaltets. Så löser sig 1 del salt i omkring 40 delar kallt vatten.

Analys: I procent

Funnet.		Beräknadt.
Na	8,16	8,18
$\mathrm{H_2O}$	12,99	12,81.

 $Silfversaltet - C_{10}H_6NH_2SO_3Ag + H_2O$  — erhölls genom fällning med silfvernitrat ur en lösning af natriumsalt till sulfonsyran. Ur denna lösning faller det såsom ett knapt kristalliskt pulver. Saltet är till färgen rent hvitt.

Analys: I procent

	Funnet.	Beräknadt.
Ag	30,57	31,03
$\mathrm{H_2O}$	5,50	5,21.

 $Bariumsaltet \longrightarrow (C_{10}H_6NH_2SO_3)_2Ba \ + \ 6H_2O \longrightarrow kristalliserar$ i långa, hvita, sidenglänsande nålar. Saltet är i kallt vatten mycket svårlösligt. Så löser sig 1 del salt först i omkring 450 delar kallt vatten. Öfver svafvelsyra förlorar det långsamt och ofullständigt sitt kristallvatten.

Analys: I procent

Fuunet.		Beräknadt.
Ba	19,76	19,88
$\mathrm{H_2O}$	15,67	15,67.

 $\label{eq:Kalciumsaltet} Kalciumsaltet \ -- (C_{10}H_6NH_2SO_3)_2Ca \ +- 6H_2O \ -- \ kristalliserar i färglösa, sidenglänsande blad. 1 del salt löser sig i omkring 225 delar kallt vatten. Först efter längre tids stående förlorar kalciumsaltet i exsiccator sitt kristallvatten.$ 

Analys: I procent

	Funnet.	Beräkuadt	
Ca	6,98	6,75	
$\mathrm{H_2O}$	18,30	18,24.	

 $\label{eq:magnesiumsaltet} \begin{array}{ll} \textit{Magnesiumsaltet} & - (C_{10}H_6NH_2SO_3)_2Mg + 6H_2O - kristalliserar i sidenglänsande blad eller breda nålar. Dess löslighet är i kallt vatten temligen ringa. \end{array}$ 

Analys: I procent

	Funnet.	Beräknadt.
Mg	4,18	4,16
$\mathrm{H_2O}$	18,63	18,75.

Blysaltet —  $(C_{10}H_6NH_2SO_3)_2Pb + 2H_2O$  — erhölls genom fällning med blyacetat ur natriumsaltets till sulfonsyran lösning. Saltet är till färgen hvitt och är i vatten mycket svårlösligt. Under mikroskopet kristalliserar det i otydligt utbildade taflor.

Analys: I procent

	Funnet.	Beräknadt.
Pb ·	29,73	30,13
$\mathrm{H_2O}$	5,37	5,25.

 $Zinksaltet — (C_{10}H_6NH_2SO_3)_2Zn + 4H_2O — kristalliserar i väl utbildade mikroskopiska kristaller. Saltet är temligen svårlösligt i vatten.$ 

Analys: I procent

	Funnet.	Beräknadt.
Zn	11,06	11,19
$H_2O$	12,46	12,39.

Kopparsaltet — (C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>NH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cu + 4H<sub>2</sub>O — erhölls genom fällning med kopparsulfat. Härvid utfaller det i otydligt utbildade mikroskopiska nålar. Saltet utmärker sig för sin mussivguldlika färg. Efter förlusten af kristallvattnet antager återstoden en mörkröd färg. Saltet är ytterst svårlösligt i vatten.

Analys: I procent

	Funnet.	Beräknadt.	
Cu	10,51	10,95	
${ m H_2O}$	$12,_{15}$	12,42.	

## Diazonaftalinsulfonsyra,

$$C_{10}H_6\!\!\left\{\!\!\!\begin{array}{c} N\equiv N\\ SO_3 \end{array}\!\!\right.$$

Om en af arseniksyrlighet och salpetersyra utvecklad ström af salpetersyrlighet inledes i alkohol, hvari man uppslammat  $\beta$ -amidonaftalinsulfonsyra, bildas inom kort ett gult mikrokristalliniskt pulver af ifrågavarande diazoförening. Vid fullständig mättning med salpetersyrlighet öfvergick blandningen till en geléartad gröt, innehållande en blandning af diazoförening och oförändrad  $\beta$ -amidonaftalinsulfonsyra. Efter några dagars staende i tillslutet kärl öfvergick så småningom all syra till diazoförening. Denna diazosulfonsyra sönderdelas lätt i torrt tillstånd. Vid rifning förpuffade den utan explosion.

Analys på öfver svafvelsyra torkad substans gaf i procent:

Funnet. Beräknadt. N 11,67 11,95.

## β-Klornaftalinsulfonklorid,

 $C_{10}H_6ClSO_2Cl.$ 

 $\beta\text{-Amidonaftalinsulfonsyra}$  behandlades enligt den af Sand-MEYER angifna metoden, och lösningen neutraliserades med  $K_2\mathrm{CO}_3.$ 

Vid lösningens afsvalnande utkristalliserade kaliumsaltet till  $\beta$ -klornaftalinsulfonsyran, hvilket är temligen svårlösligt i vatten. Detta kaliumsalt torkades väl och sammanrefs med något mer än beräknad mängd fosforpentaklorid. Vid uppvärmningen smälte blandningen lugnt och stelnade vid afsvalning till en fast, gul massa. Denna behandlades med kallt vatten och löstes derefter i isättika. Efter utkristallisering härur, omkristalliserades den i kloroform, hvarur den kristalliserade i breda nålar. Den så erhållna sulfonkloriden smälter vid  $110^{\circ}$  C.

Denna klornaftalinsulfonklorid har förut blifvit framställd af K. Arnell penom inverkan af  $PCl_5$  på kaliumsaltet till en  $\beta$ -klornaftalinsulfonsyra, som han erhållit genom inverkan af rykande svafvelsyra på  $\beta$ -naftylamin. K. Arnell fann dess smältpunkt vara  $108^{\circ}, 5-109^{\circ}, 5$ .

Klorbestämningen på den vid  $110^{\circ}$  smältande kloriden gaf i procent:

Funnet. Beräknadt.
Cl 27,26 27,21.

## $\beta$ -Klornaftalinsulfonsyrans amid,

 $\mathrm{C_{10}H_6ClSO_2NH_2}.$ 

Ofvannämnda klornaftalinsulfonklorid kokades med en lösning af lika mängder alkohol och ammoniak. Den löste sig mycket lätt häri, och vid afsvalning utkristalliserade amiden till  $\beta$ -klornaftalinsulfonsyran i gula nalar. Den omkristalliserades derefter i utspädd alkohol, hvari den är temligen svärlöslig. Den salunda erhallna klornaftalinsulfonamiden smälter vid 183°  $-184^\circ$  C.

Kväfvebestämningen gaf i procent:

Funnet. Beräknadt. N = 5.71 = 5.80.

<sup>1)</sup> Öfvers, af K. Vet.-Akad, Förh, 1885, N:o 5,

### Diklornaftalin,

 $C_{10}H_6Cl_2$ .

β-Klornaftalinsulfonkloriden blandades i en retort med något mer än beräknad mängd fosforpentaklorid. Vid upphettning smälte massan och diklornaftalin öfverdestillerade, hvarvid i retorthalsen afsatte sig långa, rent hvita nålar af diklornaftalin. Destillatet behandlades först med kallt vatten, och löstes derefter i alkohol, hvari denna diklornaftalin är temligen svårlöslig. Härur kristalliserade den i långa, hvita nålar. Dess smältpunkt var 136° C. Denna diklornaftalin är, såsom redan blifvit nämndt, ε-diklornaftalin.

Analysen på klor gaf i procent:

Funnet. Beräknadt.
Ck 35.98 36.04.

## Skänker till Vetenskaps-Akademiens Bibliothek.

(Forts. fr. sid. 30.)

### Hr Lektor A. E. Törnebohm.

Posepny, F. Die Blei- und Galmei-Erzlagerstätten von Raibl in Kärnten. Wien 1873. 8:0.

Geologisch-montanistische Studie der Erzlagerstätten von Rézbánya
 in S. O. Ungarn. Budapest 1874. 8:o.

ZIEGLER, M. Über das Verhältniss der Topographie zur Geologie... Zürich 1876. 4:o.

### Utgifvare och författare.

Acta mathematica, herausg. von G. MITTAG-LEFFLER, 7: 4; 8: 1-4: Sthlm 1886. 4:o.

The American Journal of science, edited by J. D. & E. S. DANA. (3) Vol. 31—32. New Haven 1886. 8:o.

Bergstedt, J. Om regelytor af sjette graden, 1. Lund 1886. 4:0. Lilljeborg, W. Sveriges och Norges fiskar. Häft. 4. Ups. 1886. 8:0. Lindberg, S. O. Sur la morphologie des mousses. Caen 1886. 8:0. Nordenskiöld, A. E. La Vega. Viaggio di scoperta del passaggio nord-est tra l'Asia e l'Europa. Vol. 1-2. Milano 1882. St. 8:0. Strömfelt, H. F. G. Om alguegetationen vid Islands kuster. Ups. 1886. 8:0.

EBSTEIN, W. La goutte. Traduction de E. CHAMBARD. Paris 1887. 8:0. SAINT-LAGER, J. Histoire des herbiers. Paris 1885. 8:0.

# ÖFVERSIGT

AF

## KONGL. VETENSKAPS-AKADEMIENS FÖRHANDLINGAR.

Årg. 44.

1887.

Nº 2.

### Onsdagen den 9 Februari.

### INNEHÅLL:

Öfversigt af sammankomstens förhandlingar	sid.	39.
CLEVE. Om klors inverkan på a-acetnaftalid	>>	43.
Klason, Öfver amidogruppens substitution i aromatiska föreningar mot		
Hydrothion resp. oxysulfuryl förmedelst Diazoföreningar	))	51.
KLASON, Öfver sex isomera toluoldisulfosyror	))	55.
EKSTRAND, Om Naftoësyror II	n	67.
Ekstrand, Om α- och β-Naftamidoxim	))	91.
ENESTRÖM, Om en afhandling af Aseoli rörande integration af differential-		
equationen $\Delta^2 u = 0$ för en gifven Riemansk yta	))	99.
Skänker till Bibliotheket sid: 41	42	50.

Tillkännagafs, att Akademiens utländske ledamot, engelske Ingeniören Sir Joseph Whitworth med döden afgått.

På tillstyrkan af komiterade antogos till införande i Akademiens Handlingar följande af handlingar:

»Sur la dispersion anormale de la lumière», af framlidne Öfverstelöjtnanten C. E. AF KLERCKER, och

»Om benzols och toluols monosulfonföreningar», af Docenten MATTS WEIBULL.

Hr Berlin meddelade tva uppsatser af Docenten P. Klason, nämligen: 1) »Öfver amidogruppens substitution i aromatiska föreningar mot hydrothion resp. oxysulfuryl förmedelst diazoföreningar»\*; 2) »Öfver sex isomera toluoldisulfosyror»\*.

Hr Edlund dels föredrog ett strängt matematiskt bevis för riktigheten af sin teori för den unipolära induktionen, och dels meddelade en uppsats af Docenten S. Arrhenius: »Einfluss der Neutralsalze auf die Reactionsgeschwindigkeit der Verseifung von Ætylacetat» (se Bihang till K. Vet.-Akad. Handl.).

Hr Gylden dels inlemnade och refererade en uppsats af Amanuensen Dr K. Bohlin: »Om betydelsen af lefvande kraftens princip för frågan om dynamiska systems stabilitet» (se Bihang till K. Vet.-Akad. Handl.); dels lemnade en framställning af innehållet af en af honom sjelf författad afhandling, som tryckes i tidskriften Acta mathematica, angående den absoluta giltigheten af de uttryck han användt vid lösningen af tre kroppars problemet.

Hr SMITT dels anmälde utgifvandet i en ny upplaga af det bekanta arbetet »Skandinaviens fiskar», hvartill Akademien medgifvit användandet af de i hennes ego befintliga originalmålningar af W. von Wright, och dels öfverlemnade ett första meddelande från Akademiens ornitologiska komité med bidrag af Dr Sundström, Kamrer Wacklin, Handlanden Bothén, Kammarskrifvaren Lignell, Bankbokhållaren Nilsson, Handlanden Körner och Dr Wiström.

Hr MITTAG-LEFFLER meddelade följande uppsatser: 1:0) »Om konvergenter till bestämda integraler», af Hr C. B. S. CA-VALLIN i Östersund (se Bihang till K. Vet.-Akad. Handl.); 2:0) »Integration der Differentialgleichung  $\mathcal{J}^2u=0$  in einer beliebigen Riemannschen Fläche», af Professor G. Ascoli i Milano (se Bihang till K. Vet.-Akad. Handl.); 3:0) »Om en afhandling af Ascoli rörande integration af differentialeqvationen  $\mathcal{J}^2u=0$  för en gifven Riemannsk yta», af Amanuensen G. Eneström\*.

Sekreteraren öfverlemnade följande insända uppsatser: I:o) »Om klors inverkan på  $\alpha$ -acetnaftalid», af Prof. P. T. CLEVE\*; 2:o) »Om naftoësyror, 2», af Docenten Å. G. EKSTRAND\*; 3:o) »Om  $\alpha$ - och  $\beta$ -naftamidoxim», af densamme\*; 4:o) »Om hartssyrorna i galipot», af Fil. Kand. A. WESTERBERG (se Bihang till K. Vet.-Akad. Handl.); 5:o) »Pteropoda i Upsala universitets zoologiska museum, insamlade af Kapten G. v. Schéele, af

Fil. Kand. H. MUNTHE (se Bihang till K. Vet.-Akad. Handl.); 6:0) »Anmärkningar om Permfossil från Spetsbergen», af Prof. B. LUNDGREN (se Bihang till K. Vet.-Akad. Handl.).

Det Letterstedt'ska priset för utmärkt originalarbete beslöt Akademien öfverlemna åt Professorn F. A. Smitt för hans i Akademiens Handlingar offentliggjorda afhandling: »Kritisk förteckning öfver de i Riksmuseum befintliga Salmonider».

Det Letterstedt'ska priset för öfversättning till svenska språket fann Akademien deremot icke anledning att bortgifva, utan skulle motsvarande räntebelopp läggas till kapitalet.

De LETTERSTEDT'ska räntemedlen för maktpåliggande vetenskapliga undersökningar skulle ställas till Professor A. G. NATHORSTS förfogande för utförande af ritningar öfver föremål från Japans fossila flora och för undersökningar öfver svenska sjöbäckenas bildning.

Följande skänker anmäldes:

## Till Vetenskaps-Akademiens Bibliothek.

Stockholm. Kongl. Ecklesiastikdepartementet.

Nordenskiöld, A. E., Vega-expeditionens vetenskapliga iakttagelser. Bd 1-3. Sthlm 1882-1883.

Lund. Linneanska botaniska bytesföreningen.

Index plantarum generalis. 1886. 8:0.

Småskrifter. 5 st.

Kristiania. Norges geografiske Opmaaling.

Generalkart over det sydlige Norge, <sup>1</sup>/<sub>400000</sub>. Blad 7. Topografisk Kart over Kongeriget Norge, <sup>1</sup>/<sub>100000</sub>. Bl. 9 C, 15 A, 20 C, 26 C, 42 C.D, 43 C.D, 49 A, 50 D, 53 B.D, 54 A.

Amtskarter,  $\frac{1}{20000}$ . Romsdal. Bl. 4.

Kart over Kristiania Omegn,  $\frac{1}{25000}$ . Bl. 2, 5.

Geologiske Karter, 1/100000. Bl. 15 C, 20 A.

Kart over Nordsöen,  $\frac{1}{1000000}$ . 1 Bl. Specialkart B,  $\frac{1}{50000}$ . Bl. 39 - 40.

Den Norske Lods. H. 5-6, 8, 1883-85, 8:o.

K. Norske Frederiks Universitetet.

Universitets-Bibliothekets Aarbog. 1885. 8:o.

Archiv for Mathematik og Naturvidenskab. Bd. 11: H. 1-2. 1886. 8:0.

Trondhjem. K. Norske Videnskabernes Selskab.

Skrifter. 1885 8:0. Amsterdam. Genootschap Natura artis magistra.

Bijdragen tot de Dierkunde. Afl. 13. 1886. 4:o.

Berlin. K. Preussische geologische Landesanstalt und Bergakademie. Jahrbuch. 6. (1885.) 8:0.

Bruxelles. Société R. malacologique de Belgique.

Annales. T. 20 (1885). 8:o.

Procès-verbaux des séances. T. 15 (1886): Pag. 1-96. 8:o.

Statuts. Éd. 2. 1886. 8:o.

Dresden. K. Statistisches Bureau.

Zeitschrift. Jahrg. 31 (1885): H. 1-4 & Beilage. 4:o.

Kalender, 1887, 8:o.

Bericht über die Verwaltung der K. Sammlungen für Kunst und Wissenschaft zu Dresden. 1882—1883. Fol.

Erfurt. K. Akademie gemeinnütziger Wissenschaften.

Jahrbücher. Neue Folge. H. 14. 1886. 8:o.

Erlangen. Physikalisch-medizinische Societät.

Sitzungsberichte. H. 18 (1885/86). 8:o.

Helsingfors. Statistiska centralbyrån.

Bidrag till Finlands officiella statistik. 6:13. 1886. 4:0.

Statistisk årsbok. 1886. l. 8:o.

Innsbruck. Ferdinandeum für Tirol und Vorarlberg.

Zeitschrift. (3) H. 30. 1886. 8:o.

Führer durch das Tiroler Landes-Museum. 1886. 16:o.

Småskrifter. 2 st.

Luxembourg. Institut Royal Grand-Ducal.

Publications. Section des sciences naturelles & mathématiques. T. 20. 1886. 8:o.

Santiago de Chile. Universidad de Chile.

Anales. 1859; 1862; 1866—1868. 8:o.

- » Seccion 1. Memorias científicas i literarias. Año 1870—1871; 1874; 1875; 12; 1880; 7-10; 1881—1882; 1883; 1-7.
- Seccion 2. Boletin de instruccion pública. 1870; 1874; 1880: 7-12; 1881; 1882: 1-2; 8-12; 1883. 8:o.

Revista medica, publicada bajo la Sociedad medica. Año 1 (1872/3) -12 (1883/4): 1-10. 8:0.

Guia del Museo nacional. 1878. 8:o.

Småskrifter. 2 st.

Strassburg. Kaiser Wilhelms-Universität.

Akademiskt tryck 1884/1886. 136 st.

Wien. K. Akademie der Wissenschaften.

Denkschriften. Math.-Naturw. Klasse. Bd. 50. 1886. 4:o.

Sitzungsberichte. » Abth. 1. Bd. 91: H. 5; 92: 1-5;

>>

93:1-3. 1885-86. 8:o.

2. Bd. 91: 4-5; 92: 1-5;

93:1-2. 1885-86. 8:0.

» 3. Bd. 91: 3-5; 92: 1-5. 1885. 8:o.

(Forts. å sid. 50.)

Ölversigt af Kongl. Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar, 1887. N:o 2. Stockholm.

Meddelanden från Upsala kemiska Laboratorium.

## 124. Om klors inverkan på $\alpha$ -acetnaftalid.

Af P. T. CLEVE.

[Meddeladt den 9 Februari 1887.]

Om man inleder i en lösning af acetnaftalid i isättika en molekyl klorgas, framstäld af saltsyra och en beräknad mängd kaliumdikromat, erhåller man vid lösningens utspädning med vatten en produkt, som efter omkristallisering utgöres af dikloracetnaftalid. Då det således visade sig, att diklorderivat erhölls i st. f. monoklorderivat, framstäldes större qvantiteter af föreningen genom att inleda 2 mol. klorgas i acetnaftalidens isättikelösning, hvilken under operationen hölls afkyld med kallt vatten. Mot slutet af klorinledningen utkristalliserade så mycket, att lösningen stelnade till en gröt af färglösa kristallnålar. De befriades genom vattenluftpump från moderlut och renades genom upprepade kristalliseringar ur kokande isättika och alkohol. Vid försök att dela produkten genom fraktionerad kristallisering i sex portioner, befunnos alla ha samma smältpunkt, hvaraf visade sig produktens homogenitet. I den från den råa dikloracetnaftaliden skilda lösningen stannade flere produkter, som kunde genom tillsats af vatten utfällas i form af sega, mörkt purpurfärgade massor. Genom dessas upprepade behandlingar med isättika och alkohol kunde derur erhållas utom diklornaftalid en ringa mängd af ett annat kristalliserande ämne, som smälte vid 184° och tycktes utgöras af en monokloracetnaftalid. Dock visade upprepade analyser en lägre kolhalt och högre klorhalt.

Enär endast en obetydlig mängd af ämnet erhölls, blef det icke vidare undersökt.

Diklor-α-acetnaftalid, C<sub>10</sub>H<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub>NHCOCH<sub>3</sub>, bildar vackra, färglösa, i luften icke föränderliga, spröda kristallnålar, med smtp. 214°. Den löses tämligen lätt i kokande alkohol, kloroform och isättika, men är vid vanlig temperatur svårlöslig i dessa lösningsmedel. Vid upphettning sublimerar den oförändrad i volyminösa massor af fina nålar.

### Analyser:

- 1. 0.344 gr. gaf vid förbränning med blykromat och kopparoxid 0.1220 gr.  $H_2O$  och 0.7140 gr.  $CO_2$ .
  - 2. 0,2964 gr. gaf 0,1089 gr. H<sub>2</sub>O och 0,6108 gr. CO<sub>2</sub>.
  - 3. 0,3869 gr. gaf 0,1435 gr.  $H_2O$  och 0,8067 gr.  $CO_2$ .
  - 4. 0,3828 gr. gaf 0,4300 gr. AgCl.
- 5. 0,2861 gr. gaf 13,8 kc. qväfgas mätt öfver vatten af  $14^{\circ},4$  t. och 751 mm. bar.tr.
- 6. 0,2364 gr. gaf 11 kc. qväfgas mätt öfver kalilut vid t.  $15^{\circ}$  och bar.tr. 758 mm.

## I procent:

		Funnet.			1	Medeltal.	
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	
$\mathbf{C}$	56,60	56,21	56,86				56,55
H	3,94	4,08	$4,_{12}$		_		4,04
$\mathbf{N}$			***************************************		5,60	5,52	5,56
Cl		-	Accusation	27,79			27,79
O					-		6,06
							100,00.

### Formeln fordrar:

12 C	144,0	56,74
9 H	9,0	3,55
1  N	14,0	5,52
2 Cl	70,8	27,89
10	16,0	6,30
	253,8.	100,00.

 $Diklornaftylamin,~C_{10}H_5Cl_2NH_2\,,$ erhölls genom kokning af föregående förening med koncentrerad kalilut, med ungefär 40—50 procent KOH. Diklornaftylamin afskiljer sig som en olja, hvilken vid afsvalning stelnar till en fast massa. Kokas denna med alkohol, löses den lätt, och vid lösningens afsvalning utkristalliserar dikloracetnaftalid, så vida dekompositionen icke skett fullständigt. Afdunstas alkoholen, erhåller man diklornaftylaminen som en fast kristallinisk massa eller vid långsam kristallisering i form af vårtlika kristallgyttringar. Den har liksom  $\alpha$ -naftylamin fækal lukt och antager i fuktig luft en smutsigt röd färg. Den är mycket lättlöslig i alkohol och har knappast basiska egenskaper. Med vattenångor kan den förflyktigas. Dess smtp. är 82°.

### Analys:

 $0,\!\!$  3156 gr. gaf 17,8 kc. qväfgas, mätt öfver vatten vid 15° under bar.tr. 756 m.m.

0,1533 gr. gaf 0,2062 gr. AgCl

I procent.	Funnet.	Beräknadt.
Cl	$33,{\scriptstyle 27}$	33,43
N	6,67	6,61

Oxidation af diklornaftylamin. Upphettar man diklornaftylamin med salpetersyra, utvecklas ångor, som lukta af klorpikrin och vid förtätning afsätta gula kristallnålar af en kinon. En klorbestämning på den erhållna produkten visade en mot diklornaftokinon svarande klorhalt, men vid kristallisationsförsök visade sig, att olika fraktioner hade en i hög grad varierande smältpunkt. Kinonen bildas blott till ringa mängd, och rent material kunde ej erhållas. Då den sura lösningen i retorten afdunstades i vattenbad erhölls en återstod, som renades med blodlutkol och gaf vackra kristaller af ftalsyra med smältpunkten 202° (bestämd med pulverformig substans). Deraf framstäld anhydrid smälte vid 129°. Ftalsyra uppgifves smälta vid 203° och anhydriden vid 128°.

0,4192 gr. vid 100° torkad f<br/>talsyra gaf vid förbränning 0,1415 gr.  $\rm H_2O$ och 0,8909 gr.<br/>  $\rm CO_2$ 

1	procent.	Funnet.	$C_6H_4$ ( $CO_2H$ )
	C	57,94	57,83
	H	3,74	3,61
	0	38,32	38,56
		100,00.	100,00.

Ett försök att oxidera diklornaftylamin i isättikelösning med kromsyra gaf ingen klorkinon, utan hartsartade produkter och ftalsyra. Af detta oxidationsförsök framgår, att uti diklornaftylamin båda kloratomerna och amidogruppen befinna sig i samma hälft af molekylen.

Diklornaftalin erhållen af diklornaftylamin, C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>. Löser man diklornaftylamin i en med is afkyld blandning af koncentrerad svafvelsyra och 1/10 vatten och tillsätter man efter skedd lösning 1/4 volym vatten, bildas en hvit tunn gröt, hvari qväfvetrioxidgas (af As2O3 och HONO2) under afkylning inleddes. Massan antog genast en mörkgrön färg och sattes efter mättning med gasen i små portioner till en stor volym absolut alkohol. Under gasutveckling erhölls sålunda en brunaktig lösning, hvarur snart afföllo kopparröda fina och böjliga kristallnålar, hvilkas mängd var för ringa för undersökning. Efter några timmarvärmdes alltsammans på vattenbad, och den dervid erhållna klara lösningen blandades med vatten, då en af ett rödaktigt hartsartadt ämne rödfärgad diklornaftalin utföll. Den renades genom destillation och, då den äfven efter destillation var rödfärgad, genom kokning af dess spritlösning med blodlutkol. Sålunda erhöllos färglösa, fina kristallnålar, som efter upprepade kristalliseringar hade smtp. 61°.

Analys:

0,2372 gr. gaf 0,3440 gr. AgCl

	Funnet.	Beräknadt.
Cl	35,88	35,98

Denna diklornaftalin upphettades i slutna rör med salpetersyra, och den erhållna lösningen afdunstades, hvarefter små silfverglänsande kristaller erhöllos. Vid klorbestämning med kalk befunnos kristallerna innehålla blott spår af klor. Klorftalsyra erhölls således icke utan ftalsyra, hvadan således vid oxidationen den klorhaltiga hälften af naftalinmolekylen blifvit förstörd.

 ${
m Orto}(eta_1 - eta_2)$ diklornaftalin har smältpunkten 61°, men enär tvänne isomeriska nitro-eta-sulfonsyror genom fosforpentakloridreaktionen gifva diklornaftalin med smältpunkten 61°, synes det sannolikt, att tvänne olika diklornaftaliner finnas, hvilka ha denna smältpunkt.

Inverkan af tenn och klorvätesyra på dikloracet-α-naftalid. Kokar man dikloracetnaftalid med tenn och klorvätesyra, löses den så småningom, och om man efter ett par dagars inverkan filtrerar lösningen kokande het, erhåller man vid afsvalning tunna glänsande blad af:

 $Tennklorur-monoklornaftylaminklorhydrat, \ C_{10}H_6ClNH_2HCl \\ + SnCl_2 \ . \ Detta salt bildar färglösa fjäll, som genom prässning mellan papper befriades från moderlut. Saltet sönderdelas af vatten och ger monoklornaftylamin. Vid upphettning till något öfver <math>100^\circ$  sönderdelas det och afger ångor, som på kalla kroppar afsätta små, glänsande kristaller.

Analys:

 $0,5334~{
m gr.}$  sönderdelades med utspädd amoniak, och den filtrerade lösningen gaf  $0,5727~{
m gr.}$  AgCl.

 $0,\!5717\,$  gr. blandades med alkohol och amoniak samt gaf  $0,\!2137\,$  gr.  $\mathrm{SnO}_2$  .

I procent.	Funnet.	Beräknadt.
Sn	29,39	29,26
Cl	$26,_{56}$	$26,40$ ( $^{3}/_{4}$ af klorhalten)

Monoklornaftylamin,  $C_{10}H_6ClNH_2$ , erhölls af tennklorurdubbelsaltet genom dess behandling med vatten. Efter den tennhaltiga lösningens affiltrering löstes återstoden i alkohol. Lösningen filtrerades och fäldes med vatten, då en mjölklik emulsion erhölls. Derur afsatte sig efter några timmar snöhvita, fina kristallnålar med intensiv, fækal lukt. Vid flere tillfällen erhölls på detta sätt en blandning af mono- och diklornaftylamin, hvilken upphettades med utspädd svafvelsyra i en till fullständig

lösning otillräcklig mängd. Dervid stannade diklornaftylamin olöst, och ur lösningen afsatte sig nålar af monoklornaftylaminsulfat, som vid tillsats af hett vatten gaf monoklornaftylamin.

Monoklornaftylamin löses något i kokande vatten och kristalliserar derur vid afsvalning i fina, färglösa nålar. Med vattenångor förflyktigas den lätt. Den är lättlöslig i alkohol. I luften färgas den, i fuktigt tillstånd, röd. Smältpunkt 56°.

- 1) 0,2744 gr. gaf 17,6 kc. qväfgas mätt öfver kalilut vid  $15^{\circ}$  under bar.tr. 755 m.m.
- 2) 0,3418 gr. gaf 22 kc. qväfgas mätt öfver kalilut, t.  $16^{\circ}$  bar.tr. 771.
  - 3) 0,1920 gr. gaf 0,1555 gr. AgCl.

I procent.	Funnet.			Beräknadt.
	1.	2.	3.	
N	7,61	7,74		7,89
Cl			20,03	19,95

 $Klorvätesyrad\ monoklornaftylamin,\ C_{10}H_6ClNH_2.\ HCl+H_2O$ , erhölls genom att lösa monoklornaftylamin i utspädd, kokande klorvätesyra och lösningens afdunstning. Saltet kristalliserar i fina, sidenglänsande nålar, förenade till små, klotformiga aggregat. Af vatten sönderdelas saltet genast och vid lösningens afdunstning i värme bortgår monoklornaftylamin.

0,1536 gr. mellan papper prässadt salt kokades med vatten och litet amoniak. Det surgjorda filtratet fäldes med silfvernitrat och gaf 0,0948 gr. AgCl.

 $Svafvelsyrad \quad monoklornaftylamin, \quad C_{10}H_6ClNH_2 \;. \; H_2SO_4 \;+ \\ H_2O \;. \quad Monoklornaftylamin löses lätt i varm svafvelsyra blandad med 2—3 volymer vatten, och den filtrerade lösningen afsätter vid afsvalning färglösa, fina kristallnålar. Saltet sönderdelas lätt och fullständigt af rent vatten.$ 

0,4480 gr. mellan papper prässadt salt gaf 0,3392 gr.  ${\rm BaSO_4}.$ 

Salt med 2 mol. kristallvatten fordrar 10,28 procent svafvel, hvadan kristallvattenhalten kanske riktigare uttryckes med 2H<sub>2</sub>O.

Man känner redan förut tvänne monoklornaftylaminer, nämligen  $\alpha_1 - \alpha_2$  med smältpunkten  $85^{\circ} - 86^{\circ}$  ) och  $\alpha_1 = \alpha_2$  med smältpunkten  $94^{\circ}$  2). Denna monoklornaftylamin är en från bägge skild förening, dock innehållande amidgruppen i  $\alpha$ -ställning. Dess kloratom, som måste finnas i samma hälft af naftalinmolekylen som amidgruppen, måste förekomma i  $\beta$ -ställning. Man har således att välja mellan formlerna:

$$\begin{array}{c|c} \mathbf{NH_2} & \mathbf{NH_2} \\ \mathbf{Cl} & \mathbf{och} \end{array}$$

Vid utförandet af denna undersökning har Herr Assistenten A. SJÖSTRÖM delvis varit mig behjelplig.

<sup>1)</sup> ATTERBERG, Öfvers. K. Vet.-Akad. Förh. 1877, N:o 4, p. 11.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Atterberg, l. c. 1876, N:o 10, p. 4.

### Skänker till Vetenskaps-Akademiens Bibliothek.

(Forts. från sid. 42.)

Wien. K. Akademie der Wissenschaften.

Sitzungsberichte. Philos.-Hist. Klasse Bd. 90: 1-2; 91: 1-2; Register zu Bd. 101—110. 1885—86. 8:o.

Almanach. Jahrg. 36 (1886). l. 8:o.

Archiv für Oesterreichische Geschichte. Bd. 67: H. 2; 68: 1. 1886. 8:o. Fontes rerum Austriacarum. Abth. 2. Bd. 44. 1885.

Monumenta conciliorum generalium seculi 15: Concilium Basileense. Scriptorum T. 3: P. 1. 1886. 4:o.

— K. K. Zoologisch-Botanische Gesellschaft.

Verhandlungen. Bd. 36 (1886): Quart. 3-4. 8:0.

#### Utgifvare och författare.

Tidning för trädgårdsodlare, utgifven af E. LINDGREN. Årg. 4—25 (1865–1886). Stilm. 4:o.

KROK, Th. O. B. N. Svensk botanisk literatur 1885. Lund 1886. 8:0. MEVES, W. Ornithologische Beobachtungen grösstentheils im Sommer 1869 auf einer Reise im nw. Russland gesammelt... Wien 1886. 8:0.

SUNDEVALL, C. J. Einleitung zu seinem Versuch einer natürlichen Eintheilung der Vogelclasse. Aus dem Schwedischen von W. Meves. Wien 1886. 8:o.

Sundström, C. R. Verzeichniss der Vögel Schwedens. Wien 1886. 8:o. Suess, E. »Syndafloden». Öfversättning af A. G. Nathorst. Sthlm 1887. 8:o.

Swederus, M. B. En trädgårdsbok för Svenska adelsmän på 1600-talet. Sthlm 1886. St. 8:o.

SVEDMARK, E. Gabbron på Rådmansö och angränsande trakter af Roslagen. Sthlm. 8:0.

Småskrifter. 15 st.

Warfvinge, F. W. Årsberättelse från Sabbatsbergs sjukhus. 7 (1885). Sthlm. 8:0.

ABREU, E. A Raiva. Lisboa 1886. 8:0.

BLYTT, A. On variations of climate in the course of time. Kra 1886. 8:o.

HARZER, P. Untersuchungen über einen speciellen Fall des Problems der drei Körper. S:t Petersb. 1886. 4:o.

— Über eine von Tschebuscheff angegebene Interpolationsformel. Kiel 1886. 4:o.

Lipschitz, M. Recherches sur la transformation, par des substitutions réelles, d'une somme de deux ou de trois carrées en ellemême. Paris 1886. 4:0.

PHILLIPPI, R. A. Descripcion de las nuevas plantas incorporadas últimamente en el herbario Chileno. Santiago 1872. 8:o.

- F. Catalogus plantarum vascularium Chilensium. Ib. 1881. 8:o.
- Småskrifter. 2 st.

Öfver amidogruppens substitution i aromatiska föreningar mot Hydrothion resp. Oxysulforyl förmedelst Diazoföreningar.

### Af PETER KLASON.

[Meddeladt den 9 Februari 1887 genom N. J. Berlin.]

Det torde väl vara få om ens någon reaktion, som så mägtigt bidragit till utvecklingen af de s. k. aromatiska kropparnes kemi, som salpetersyrlighetens inverkan på aromatiska aminer. Det är nemligen som bekant till stor del genom denna reaktion, som det systematiska sammanhanget mellan benzolens oerhörda mångfald af substituerade föreningar kunnat påvisas och fullföljas.

Då vi med en kropps kemiska konstitution i det väsendtliga ej kunna förstå något annat än angifvandet förmedelst ett ord eller en formel af platsen, som kroppen i fråga intar i de kemiska föreningarnes system, så kunna vi äfven säga, att salpetersyrlighetens inverkan på aminbaser ger oss ett medel att påvisa sammanhanget mellan dessa och vissa andra klasser af kemiska föreningar. Griess som utredde denna reaktion, påvisade uppkomsten dervid af de s. k. diazoföreningarne, kroppar af explosiv natur, hvilka lätt ersätta sitt kväfve mot vissa andra atomer eller atomkomplexer. Dessa sednare fann Griess vara väte, hydroxyl, klor, brom, jod och fluor. Det praktiska utförandet af dessa operationer lemnade emellertid ofta mycket öfrigt att önska. Dels var utbytet ofta mycket ringa, dels voro de dervid

användbara reagentierna ofta dyra att anskaffa. Det var derföre en förbättring af högst väsendtligt slag som Sandmeyer i nyaste tid infört, då han lät dessa reaktioner försiggå vid närvaro af kopparklorur. Hvilken rol denna dervid spelar är ännu ei fullt utredd.

Äfven i ett annat hänseende visade sig Sandmeyers metod fördelaktig. Det lyckades honom att direkt införa cyan i stället för kväfvet i diazoföreningar och sålunda direkt af aminer erhålla nitriler. Önskvärdheten att kunna ännu mer utveckla användningen af diazoföreningar såsom förmedlare mellan utbytet af amidgruppen mot andra elementer eller radikaler står emellertid ännu kvar. Särskildt synes mig detta vara fallet med erhållandet af en metod för införande af hydrothion resp. oxysulforyl i stället för amid. I några ytterst få diazoföreningar lyckas det visserligen att medelst svafvelsyrlighet införa oxysulforyl i stället för amid men som nämndt är metoden af mycket inskränkt användning. I diazosulfosyrorna lyckas det t. ex. alls icke.

Jag har derföre anställt en hel del försök i ofvannämnda syfte och tillåter mig här att i största korthet angifva gången af en metod derför som, savidt mina undersökningar hittills sträckt sig, synes vara generell, om än utbytet dervid är mer eller mindre godt. Jag har emellertid något närmare fullföljt metoden endast för benzols och toluols amidosulfosyror. Det följande gäller sålunda uteslutande dessa.

Låter man diazosulfonsyror i små portioner i sender inverka på en till omkring 70° varm lösning af kaliumsulfid i abs. alkohol, så inträder för hvarje tillsats af diazoföreningen en liflig utveckling af kväfgas. Lösningen färgas dervid intensivt röd, hvilket delvis beror på bildandet af flerfaldt svafvelkalium, men också afhänger af uppkomsten af färgade organiska produkter. I detalj har jag ännu ej närmare fullföljt reaktionen utan endast isolerat en klass af dervid uppkommande kroppar. Reaktionen gar nemligen delvis i den rigtningen, att diazogruppen utÖFVERSIGT AF K. VETENSK.-AKAD. FÖRHANDLINGAR 1887, N:0 2. 53

bytes mot hydrothion och det uppstår thiokresolsulfonsyror, hvilket tydligen sker enligt följande formel:

$$C_6 H_4 \stackrel{-}{=} \stackrel{N_2}{SO_3} > + K_2 S = C_6 H_4 \stackrel{-}{=} \stackrel{SK}{SO_3 K} + N_2.$$

Som ofvan antyddes går emellertid reaktionen äfven i andra rigtningar, såsom bland annat framgår af uppkomsten af flerfaldt svafvelkalium. Detta beror tydligen på en reduktion af diazoföreningen, hvilken åter sannolikt förlöper i flera rigtningar.

Högst omkring 30 procent af diazoföreningarna öfvergå i thiokresolsulfonsyror. Det är emellertid ej osannolikt att genom lämpliga förändringar i en eller annan riktning utbytet kan höjas.

Ur reaktionsprodukten kan man ej direkt erhålla någon ren kropp. De vid reaktionen uppkommande thiofenolsulfonsyrorna kunna emellertid lätt genom ammoniakalisk blyacetatlösning skiljas från det öfriga. De fällas nemligen deraf i form af amorfa olösliga blysalter. Genom sönderdelning medelst svafvelväte och samma procedurs upprepning kunna de lätt erhållas rena.

Genom öfvermangansyradt kali oxideras thiofenolsulfonsyrorna vld vanlig temperatur till disulfonsyror, i hvilka sålunda den ena svafvelsyreresten intar samma plats som amidradikalen i den använda amidosulfonsyran.

Resultaten beträffande denna metods användning på ett par amidotoluolsulfosyror föreligga i följande afhandling.

Metoden erbjuder troligen äfven en väg för införandet af selen och tellur i aromatiska föreningar. Några förberedande försök beträffande selen hafva åtminstone bekräftat detta.

Det må slutligen anmärkas att väsendtligen i samma riktning som svafvelkalium inverkar på diazoföreningar, inverka äfven andra föreningar innehållande komplexen SK.



Öfversigt af Kongl. Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar 1887. N:o 2.

## Öfver sex isomera toluoldisulfosyror.

## Af PETER KLASON.

[Meddeladt den 9 Februari 1887 genom N. J. Berlin.]

Som bekant fordrar benzoltheorien existensen af sex isomera toluoldisulfosyror. Man känner redan fem af dessa, ehuruväl endast konstitutionen af två bland dem är bekant. Jag har nu medelst den i föregående uppsatsen angifna metoden framställt den ännu felande toluoldisulfosyran samt fastställt konstitutionen hos samtliga dessa syror, ett arbete för hvilket jag anhåller att få i största korthet här redogöra.

För hvarje syra skall jag angifva de kända metoderna för dess framställning, bevisen för dess konstitution och dess karakteristiska föreningar.

I syrornas benämning är svafvelsyrerestens ställning till metylradikalen angifven.

## Första Toluoldisulfosyran, 1)

 $Toluol-0_1-0_2$ -disulfosyra (1, 2, 6)

$$\begin{array}{c} \operatorname{CH_3} \\ \operatorname{C} \\ \operatorname{HO_3S} - \operatorname{C} \\ \operatorname{CH} \\ \operatorname{CH} \\ \operatorname{CH} \\ \operatorname{H} \end{array}$$

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Afhandlar man i systemet såsom vanligen plägar ske först ortho-, sedan meta- och slutligen paraföreningar, så kunna de isomera taluoldisulfosyrorna lämpligen benämnas första, andra etc. syran, i den orduing här har blifvit iakttagen.

Öfversigt af K. Vet.-Akad. Förh. årg. 44. N:o 2.

56 PETER KLASON, ÖFVER SEX ISOMERA TOLUOLDISULFOSYROR.

Denna syra är af Kornatzski (Lieb. Ann. 221 s. 191) på följande sätt framställd.

p-Bromtoluol löstes i rykande svafvelsyra och i blandningen inleddes svafvelsyreanhydrid. Det bildades dervid blott en disulfosyra. Ur dess natriumsalt eliminerades bromen medelst natriumamalgam. De af Kornatzski framställda föreningarne af denna syra äro följande.

 $\label{eq:Kaliumsaltet} Kaliumsaltet,\ C_7H_6(SO_3K)_2\ ,\ \ddot{a}r\ vattenfritt\ och\ kristalliserar$ i lätt lösliga färglösa blad.

 $Bariumsaltet,\ C_7H_6(SO_3)_2Ba\ +\ 4H_2O\ ,\ \ddot{a}r\ ytterst\ lättlösligt$  och kristalliserar i sidenglänsande långa nålar.

Kloriden,  $C_7H_6(SO_2Cl)_2$ , smälter vid 86,5.

Amiden,  $C_7H_6(SO_2NH_2)_2$ , smälter öfver 260 °.

Ofvanstående konstitution för denna syra framgår af följande grunder. Då syran erhållits af p-bromtoluol kan följaktligen ingen svafvelsyrerest intaga paraställningen. I metaställning till metylgruppen kan ej heller någon svafvelsyrerest stå, då syran ej öfverensstämmer med någon af de tre syror som bevisligen hafva en svafvelsyrerest i metaställningen. Det återstår sålunda endast antagandet att båda svafvelsyreresterna intaga ortoställning till metylradikalen.

## Andra toluoldisulfosyran,

Toluol-o- $m_1$ -disulfosyra (1, 2, 3)

$$\begin{array}{c} \operatorname{CH_3} \\ \operatorname{HC} \\ \operatorname{HC} \\ \operatorname{C} - \operatorname{SO_3H} \\ \operatorname{C} \\ \operatorname{H} \end{array}$$

Denna syra erhölls af mig jemte följande syra vid upphettning af toluol-*m*-sulfosyra med ryk. svafvelsyra 3—4 t. till omkring 180° (denna tidskrift N:o 7 s. 59). Den är sedermera äfven erhållen af Limpricht och Richter (Ber. Ber. Chem.

Ges. XVIII, 2177) på följande sätt. p-Toluidin-m-sulfosyra öfverfördes medelst rykande svafvelsyra i en disulfosyra. Medelst dess diazoförening framställdes jodtoluoldisulfosyra och häraf genom elimination af jod medelst natriumamalgam en toluoldisulfosyra, som jag påvisat måste vara identisk med den på ofvan angifna sätt framställda syran (Ber. Ber. Chem. Ges. XIX s. 2887).

Framställningen af denna syra af p-toluidin visar att ingen svafvelsyrerest kan intaga paraställningen, dess uppkomst åter af toluol-m-sulfosyra, att åtminstone den ena svafvelsyreresten intar metaställning till metylgruppen. Då den vidare icke är identisk med någon af syrorna 1, 3, 5 och 1, 3, 6 så återstår endast ställningen 1, 2, 3.

Såsom ett corollarium till denna syras konstitution följer, att den disulfosyra som direkt kan erhållas af p-toluidin och svafvelsyra är p-toluidin- $o_1$ - $m_1$ -disulfosyra (1, 2, 3, 4).

 $Kaliumsalt C_7H_6(SO_3K)_2 + H_2O$  kristalliserar i nålar.

 $Bariumsalt~{\rm C_7H_6(SO_3)_2Ba} + 3^1\!/_{\rm 2}{\rm H_2O}$ är lättlösligt och kristalliserar i prismor.

Klorid  $C_7H_6(SO_2Cl)_2$  kristalliserar i prismor. Smpt 95° (K), 94° (L).

 $Amid~C_7H_6(\mathrm{SO_2NH_2})_2$  kristalliserar i prismor. Smpt  $214^\circ$  (K), 210-216 (L).

## Tredje toluoldisulfosyran,

 $Toluol-o_1-m_2-disulfosyra$  (1, 2, 5)

$$\begin{array}{c} \operatorname{CH_3} \\ \operatorname{C} \\ \operatorname{HC} \\ \operatorname{CSO_3H} \\ \operatorname{CH} \\ \operatorname{C} \\ \operatorname{H} \end{array}$$

Denna syra framställdes först af HÅKANSSON (Om Toluoldisulfosyror, gradualaf h. Lund 1873, jfr ock: Ber. Ber. Chem. Ges. V.

58 PETER KLASON, ÖFVER SEX ISOMERA TOLUOLDISULFOSYROR.

1088) i orent tillstånd ur moderluten efter toluol-o-p-disulfosyradt kali. Den kallades  $\beta$ -toluoldisulfosyra.

Jag erhöll denna syra såsom hufvudprodukt vid upphettningen af toluol-*m*-sulfosyra med ryk, svafvelsyra till omkring 180° (denna tidskrift n:o 7 s. 59). Syran har sålunda den ena svafvelsyreresten i metaställning till metylgruppen.

På följande sätt kan konstitutionen för denna syra bevisas vara ofvanstående.

Vid upphettning af o-Toluidin med engelsk svafvelsyra erhålles endast en monosyra, hvilken såsom Neville och Winther (Ber. Ber. Chem. Ges. XV, 2993) ha visat har konstitutionen 1, 2, 5, är  $o_1$ -toluidin- $m_2$ -sulfosyra. Genom i föregående uppsats beskrifven metod har jag nu ersatt amidgruppen i denna syra mot en svafvelsyrerest.

 $o_1$ -Toluidin- $m_2$ -sulfosyra, framställd enligt den af Neville och Winther angifna metoden, öfverfördes i motsvarande diazoförening genom att inleda salpetersyrlighet i den i vatten uppslammade syran. Diazoföreningen bildar ytterst hårfina, färglösa nålar, som äro svåra att afsuga från moderluten. Den tvättades först med vatten och sedan med alkohol. I torrt tillstånd måste man med största försigtighet handskas med kroppen, då den vid endast lindrigt tryck exploderar.

2 mol. kalihydrat lösas i abs. alkohol. Den ena hälften mättas med svafvelväte, hvarefter båda lösningarna blandas. Denna lösning af kaliumsulfid i alkohol uppvärmes lindrigt till omkring 70°, hvarefter diazoföreningen i små portioner i sender och under omskakning tillsättes. För hvarje portion tillsatt diazoförening inträder en kraftig gasutveckling af qväfve. Sedan all diazoförening blifvit tillsatt och all gasutveckling upphört, utspädes med vatten, hvarefter en lösning af blyacetat tillsättes. Den uppkomna fällningen består uteslutande af svafvelbly. Man filtrerar och sätter till filtratet ammoniakalisk blyacetatlösning så länge en fällning uppstår. Den uppkomna fällningen är gulaktig och amorf men låter sig lätt uttvätta. Den uppslammas derefter i vatten och sönderdelas med svafvelväte, som lätt frigör

ÖFVERSIGT AF K. VETENSK.-AKAD. FÖRHANDLINGAR 1887, N:o 2. 59

den vid reaktionen uppkomna o-thiokresol- $m_2$ -sulfosyran (12, 5).

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \overset{1}{\text{C}} \\ \text{HO}_3 \text{S} - \text{C} \\ \overset{1}{\text{C}} \\ \text{CH} \\ \end{array}$$

Jag har ännu ej närmare undersökt denna syra. Den uppkommer tydligt enligt formeln:

$$C_7 H_6 {<} \frac{N_2}{SO_3} {>} + K_2 S = C_7 H_6 \frac{-SK}{-SO_3K} + N_2 \, . \label{eq:constraint}$$

Den oxideras lätt af öfvermangansyradt kali till toluol- $o_1m_2$ -disulfosyra. Filtratet från uppkommen mangansuperoxid innehåller sålunda kaliumsaltet af denna syra. Det afdunstas till torrhet och behandlas med fosforpentaklorid. Den erhållna kloriden omkristalliseras några gånger ur kloroform. Efter hvarje omkristallisation tvättas den med små mängder eter. Härigenom aflägsnas färgade sirupsformiga föroreningar. Den erhållna kloriden öfverföres i motsvarande syra genom upphettning med vatten i flera timmar till  $140\,$ °.

Den på nu anförda sätt erhållna syran är en toluoldisulfosyra i hvilken en svafvelsyrerest ersatt amidogruppen i o-toluidin- $m_2$ -sulfosyra och följaktligen är det en toluol- $o_1m_2$ -disulfosyra. Den är fullständigt identisk med den  $\beta$ -toluoldisulfosyra, som jag erhöll såsom hufvudprodukt vid behandling af toluol-m-sulfosyra med ryk. svafvelsyra.

Kaliumsaltet,  $C_7H_6(SO_3K)_2 + H_2O$ , är temligen lättlösligt och kristalliserar i bollformiga sammanväxningar af spetsiga prismor.

 $Bariumsaltet, \ C_7H_6(SO_3)_2Ba \ + \ H_2O \ , \ \mbox{ar ett otydligt kristall-pulver och mycket svårlösligt både i kallt och varmt vatten.}$   $100 \ d. \ vatten \ af \ 15 \ ^\circ$  lösa  $3,9 \ d. \ salt.$ 

 $\it Kloriden,~ C_7H_6(SO_2Cl)_2$  , kristalliserar i glänsande rombiska taflor af smpt. 96 °.

 ${\it Amiden}, \ C_7H_6(SO_2NH_2)_2 \,, \ kristalliserar \ i \ prismor \ af \ smpt \ 224^\circ .$ 

Jag har vid framställning af denna tredje toluoldisulfosyran ur o-toluidin- $m_2$ -sulfosyra understundom erhållit små mängder af en klorid som är svårlöslig i alla lösningsmedel utom isättika. Den smälter vid 188—190° under sönderdelning.

Jag har visserligen ej analyserat densamma. I analogi med hvad förhållandet är med den liknande kloriden vid den sjette syran torde denna tillhöra o-dithio-m<sub>2</sub>-sulfosyra.

# Fjerde Toluoldisulfosyran,

Toluol-o-p-disulfosyra (1, 2, 4)

$$\begin{array}{c} \operatorname{CH_3} \\ \operatorname{C} \\ \operatorname{HC} \\ \operatorname{CH} \\ \operatorname{CH} \\ \operatorname{SO_3H} \end{array}$$

Denna syran är den först framstälda toluoldisulfosyran. Den erhölls af toluol och svafvelsyra samtidigt af BLOMSTRAND (Ber. Ber. Chem. Ges. IV, 717) och SENHOFER (Anm. Chem. Pharm. 164, s. 129). Den gick och gällde såsom en från  $\alpha$ -syran skiljd förening under namnet  $\gamma$ -toluoldisulfosyra. För en tid sedan påvisade jag emellertid, att dessa syror måste vara identiska (denns tidskrift n:o 7 s. 66).

Syran undersöktes utförligare af P. Håkansson (Om toluoldisulfosyror och några af deras derivat, gradualafhandling, Lund 1873). Enligt honom framställes syran lämpligen på följande sätt. Den råa torra blandningen af toluolmonosulfosyrade barytsalter upphettas med  $2^{1}/_{2}$  d. ryk. svafvelsyra 3—4 t. till omkring 160°. Den erhållna produkten öfverföres i kaliumsalter, sedan den öfverskjutande svafvelsyran först aflägsnats. Vid afdunstning på vattenbad afsätter sig största delen af det bildade toluol-o-p-disulfosyrade kalit på bottnen såsom en sammanhängande kristallskorpa, under det att föroreningarna stanna i moderluten.

HÅKANSSON framställde följande salter och föreningar af denna syra, som jag här tar mig den friheten att i korthet anföra.

 $\label{eq:Kaliumsaltet} \textit{Kaliumsaltet}, \ \ C_7H_6(SO_3K)_2 \ + \ H_2O \ , \ \ kristalliserar \ \ i \ \ fasta$ kruster af små prismor med böjda ytor.

 $Natrium saltet, \ C_7H_6(SO_3Na)_2 \ + \ 7H_2O \ , \ kristalliserar \ i \ stora \ fyrkantiga \ prismor.$ 

 $Ammonium saltet,~C_7H_6(SO_3NH_4)_2+H_2O\;,$  vattenklara, sexytiga prismor.

 $Silfversaltet,\ {\rm C_7H_6(SO_3Ag)_2}\,,\ temligen\ stora$ kristaller med böjda ytor.

 $Bariumsaltet, C_7H_6(SO_3)_2Ba \,+\, 2H_2O(?) \,, \, l\"{a}ttl\"{o}sligt \,\, och \,\, sv\"{a}rt \,\,$ att erhålla tydligt kristalliseradt.

 ${\it Magnesiums altet}, ~ C_7H_6(SO_3)_2Mg + 8H_2O \;, ~ kristalliserar ~ i \\ temligen stora, vattenklara sexsidiga prismor.$ 

 $Zinksaltet,~C_7H_6(SO_3)_2Zn+8H_2O$ , kristalliserar på samma sätt som magnesiumsaltet.

Kopparsaltet,  $C_7H_6(SO_3)_2Cu + 8H_2O$ , kristalliserar i breda långa fyrsidiga prismor.

Kloriden,  $C_7H_6(SO_2Cl)_2$ , är i eter lättlöslig och kristalliserar i stora fyrsidiga prismor som smälta vid 51—52°.

 ${\it Amiden},~C_7H_6(SO_2NH_2)_2~,~kristalliserar~i~prismor,~lätt~l\"osliga~i~alkohol~och~kokande~vatten.~Smpt~186~^\circ.$ 

 $Sulfhydratet,~C_7H_6(SH)_2\,,$ kokar vid 263 ° och smälter vid 36—37 °.

# Femte toluoldisulfosyran,

 $Toluol-m_1-m_2$ -disulfosyra (1, 3, 5)

$$\begin{array}{c} \operatorname{CH_3} \\ \operatorname{C} \\ \operatorname{HC} \\ \operatorname{CSO_3H} \\ \operatorname{CSO_3H} \\ \end{array}$$

Denna syra är framställd af LIMPRICHT och HASSE (Ber. Ber. Chem. Ges. XVIII, 2177).

o-Toluidin- $m_2$ -sulfosyra öfverfördes i o-toluidindisulfosyra. Denua disulfosyra har enligt Neville och Winther (Ber. Ber. Chem. Ges. XV, 2993) konstitutionen 1, 2, 3, 5

$$\begin{array}{c} \operatorname{CH_3} \\ \operatorname{C} \\ \operatorname{HC} \\ \operatorname{HO_3SC} \\ \operatorname{CSO_3H} \\ \end{array}$$

Denna öfverfördes medelst diazoföreningen i motsvarande jodtoluoldisulfosyra, ur hvilken genom kokning med conc. jodvätesyra joden eliminerades.

LIMPRICHT och HASSE hafva framställt följande föreningar,

 Kaliumsaltet,  $C_7H_6(SO_3K)_2+2^{1/2}H_2O$ , är lättlösligt i vatten.

Kloriden,  $C_7H_6(SO_2Cl)_2$  smälter vid 132°. Amiden,  $C_7H_6(SO_2NH_2)_2$  smälter öfver 240°.

#### Sjette toluoldisulfosyran,

Toluol-m-p-disulfosyra (1, 3. 4)

$$\begin{array}{c} \operatorname{CH_3} \\ \operatorname{C} \\ \operatorname{HC} \\ \operatorname{CH} \\ \operatorname{C} - \operatorname{SO_3H} \\ \\ \operatorname{SO_2H} \end{array}$$

Denna disulfosyra, som ännu återstod att framställa, har jag på följande sätt erhållit.

p-Toluidin-m-sulfosyra öfverfördes på samma sätt som o-toluidin- $m_2$ -sulfosyra i en toluoldisulfosyra, i hvilken den ena svafvelsyreresten intog amidens plats i amidosyrau.

p-Toluidin upphettades med föga mer än den beräknade mängden eng. svafvelsyra till 180— $200\,^{\circ}$  tills blandningen blifvit fast. Härigenom bildas nästan uteslutande m-syran. Använder man rykande svafvelsyra och i öfverskott, så öfvergår deremot en betydlig mäng af p-toluidin i p- toluidin-o-sulfosyra samt i p-toluidindisulfosyra.

Den genom omkristallisation renade p-toluidin-m-sulfosyran öfverfördes i diazoföreningen.

Denna fick i små portioner i sender inverka på en uppvärmd lösning af alkoholisk svafvelkalium, då under liflig gasutveckling bildas bland annat p-thiokresol-m-sulfosyra.

$$\begin{array}{c} \operatorname{CH_3} \\ \\ C \\ \\ \operatorname{C} \\ \operatorname{C} \\ \operatorname{C} \\ \operatorname{SH} \end{array}$$

Ur den med vatten utspädda lösningen, hvilken först lämpligen försättes med blyacetatlösning för att aflägsna svafvelvätet. kan den nu nämda syran fällas med ammoniakalisk blyacetatlösning.

Den ur fällningen medelst svafvelväte i frihet satta syran, hvilken icke närmare undersökts, oxiderades med öfvermangansyradt kali till toluol-m-p-disulfosyra.

Filtratet från den bildade mangansuperoxiden innehåller denna syras kalisalt. Ur detta framställde jag på vanligt sätt kloriden medelst fosforsuperklorid. Denna renades genom omkristallisation ur kloroform och tvättning med små mängder eter efter hvarje omkristallisation.

Genom upphettning af kloriden med vatten till  $140\,^\circ$  tills sönderdelning inträdt erhålles den fria syran.

 $\label{eq:Kaliumsaltet} \textit{Kaliumsaltet}, \ C_7H_6(SO_3K)_2 \ + \ H_2O \ , \ \text{\"{ar}} \ \ \text{temligen} \ \ \text{l\"{a}ttl\"{o}sligt}$  och kristalliserar i nålar.

Analys:

0,331 g. gaf 0,0165 g.  $\rm H_2O$  vid upphettning till 210  $^\circ$  och 0,165 g.  $\rm K_2SO_4$  .

		Ber.	Erh.
$K_2$	$78,_{2}$	22,59	22,38
$S_2O_6H_6C_7$	250	$72,_{21}$	
$H_2O$	68	5,20	4,98
	$346,_{2}$	100,00	

 $Bariumsaltet, \ C_7H_6(SO_3)_2Ba + 2H_2O \ , \ \, \text{ar för denna syra} \\ mycket karakteristiskt. \ \, I rent tillstånd är det i varmt och kallt vatten nästan olösligt och kristalliserar under afdunstningen af dess lösning på vattenbad i praktfulla kristallindivider af glänsande prismor. 100 d. vatten lösa vid vanlig temperatur 0,15 d. salt. I kokande vatten är saltet icke mycket lösligare.$ 

Man skulle tro att detta salt på grund af sin svårlöslighet lätt skulle kunna erhållas genom att direkt oxidera reaktionsprodukten af diazoföreningens inverkan på kaliumsulfid med öfvermangansyradt kali samt derefter fälla med klorbarium.

ÖFVERSIGT AF K. VETENSK.-AKAD. FÖRHANDLINGAR 1887, N:o 2. 65

Saltet fälles emellertid härvid ej icke ens vid stark koncentration, och det torde öfverhufvud taget knappast genom upprepade omkristallisationer kunna erhållas fullt rent. Så stort inflytande ha föroreningarna på lösligheten af detta salt.

Analys:

0,4795 g. salt upphettades till 200°, hvarvid det förlorade 0,041 g. vatten och gaf 0,2635 g.  ${\rm BaSO_4}$  .

		Ber.	Erh.
Ba	137	32,39	- 32,26
$\mathrm{C_7H_6S_2O_6}$	250	59,10	
$2\mathrm{H}_2\mathrm{O}$	36	8,51	8,55
	423	100,00	

Klorid,  $C_7H_6(SO_2Cl)_2$ , är i kloroform lätt löslig, svårare i eter. Smpt 111 °.

 $Amid, \ \ C_7H_6(SO_2NH_2)_2 \ , \ \ \text{ar i vatten och alkohol lättlöslig}$  och smälter vid 235—239 ° under ringa sönderdelning. På grund af dess lättlöslighet är den svår att få absolut fri från salmiak hvarföre jag ej analyserat densamma.

Konstitutionen af denna syra framgår omedelbart ur ofvan anförda syntes.

Understundom har jag i små mängder erhållit en syra, som står i närmaste sammanhang med p-thiokresolsulfonsyran nemligen dithiokresolsulfonsyra:

$$\begin{array}{c|cccc} CH_3 & CH_3 \\ \hline C & C \\ HC & CH \\ HO_3SC & CH \\ CH & HC \\ \hline CSO_3H \\ \hline \end{array}$$

66 PETER KLASON, ÖFVER SEX ISOMERA TOLUOLDISULFOSYROR.

Kloriden af denna syra är svårlöslig i alla lösningsmedel med undantag af isättika, äfvensom ytterst svårt sönderdelbar af vatten. Den kan dermed upphettas flera timmar till 180° utan nämnvärd sönderdelning. Dessa omständigheter hafva användts för dess rening. Kloriden smälter vid 192°. Vid dermed företagen analys erhölls följande resultat.

0,300 g. gaf 0,191 g. AgCl och 0,625 g. BaSO<sub>4</sub>.

		Ber.	Erh.
$C_{14}H_{12}O_4$	244	55,09	
$S_4$	128	28,89	28,64
$\mathbf{Cl_2}$	71	16,02	15,74
	443	100,00.	

Öfversigt af Kongl. Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar, 1887. N:o 2. Stockholm.

Meddelanden från Upsala kemiska Laboratorium.

# 125. Om Naftoësyror II. Af Å. G. EKSTRAND.

[Meddeladt den 9 Februari 1887 genom P. T. CLEVE.]

I sammanhang med undersökningen af den mononitro-αnaftoësyra, hvars smältpunkt ligger vid 215°, 1) har jag äfven gjort några försök med den isomera syran af smtpt. 239°. Denna senare syra har, såsom jag förut visat, 2) konstitutionen COOH



, och karboxylgruppen deri har vid syrans behand-

ling med salpetersyra visat sig ega vida större stabilitet än i syran af smtpt. 215°.

Då här ifrågavarande syra upphettades med röd rykande salpetersyra vid lindrig vattenbadsvärme, löstes den, och, om lösningen var någorlunda koncentrerad d. v. s. om ej ett för stort öfverskott af salpetersyra blifvit användt, afsatte sig snart en kristallmassa, hvilken togs på sugfiltrum, pressades och sedan digererades med amoniak, för att aflägsna under reaktionen bildad dinitronaftalin. Filtratet fälldes med klorvätesyra, fällningen löstes i kokande alkohol och kristalliserade derur vid afsvalning i gulhvita nålar, som smälte vid 265° och alltså voro samma dinitro-α-naftoësyra, som jag förut erhållit vid rykande salpetersyras inverkan direkt på α-naftoësyra. 3) Till yttermera

<sup>1)</sup> Öfversigt af Kongl. Vetenskapsakad. Förh. 1886. N:o 5. 2) 1885. N:o 9.

<sup>3)</sup> » 1884. N:o 7.

visso framställdes af den nya dinitrosyran dess etyleter, hvilken smälte vid  $143^{\circ}$ , hvarigenom de båda syrornas identitet alltså är bevisad. Vid det här nämnda förfaringssättet eller mononitro- $\alpha$ -naftoësyrans nitrering var utbytet af denna dinitrosyra ganska godt och vida bättre än vid dess direkta framställning af  $\alpha$ -naftoësyra. Af 40 gr. mononitro- $\alpha$ -naftoësyra erhöll jag omkring 20 gr. i det närmaste ren dinitrosyra. Dessutom erhöllos vid reaktionen, ehuru i mycket ringa mängd, några andra föreningar, hvarom mera längre ned.

Af dinitro-α-naftoësyran med smtpt. 265° hafva ytterligare några derivat blifvit undersökta.

Natriumsaltet  $C_{10}H_5(NO_2)_2COONa+6H_2O$  bildar långa, prismatiska, gula nålar, som äro mycket lättlösta äfven i kallt vatten.

0,3432 gr., torkade mellan läskpapper, förlorade vid upphettning till 140° 0,0937  $\rm H_2O=27,30$  % (beräknadt 27,55 %  $\rm H_2O$ ); återstoden 0,2495 gr. gaf 0,06+0  $\rm Na_2SO_4=0,01976$   $\rm Na=7,92$  % (ber. 8,09 %  $\rm Na$ ).

 $Bariumsaltet~(\mathrm{C_{10}H_5(NO_2)_2COO})_2~\mathrm{Ba} + 2^{1}{}_2\mathrm{H_2O}$  framställdes genom att lösa syran i bariumhydrat och utfälla öfverskottet deraf med koldioxid; saltet är lättlöst i varmt vatten och kristalliserar i grynformiga aggregat af små gula prismer.

0,5438 gr., torkade mellan läskpapper förlorade vid upphettning till 135° 0,0330  $\rm H_2O=6.07$  % (ber. 6,39 %  $\rm H_2O$ ).

0,2829 gr., torkade vid 150°, gåfvo 0,0998 BaSO<sub>4</sub> = 0,05868 Ba = 20,74 % (ber. 20,78 % Ba).

Då dinitro-α-naftoësyran löstes i ett öfverskott af ammoniak och vätesvafla inleddes deri till full mättning, blef lösningen intensivt blå. Sedan öfverskottet af vätesvafla blifvit aflägsnadt genom upphettning på vattenbad, utspäddes lösningen med vatten och lemnades flere dagar i ro, för att klaras från uppslammadt svafvel. Den dekanterade och sedan filtrerade lösningen för-

sattes med ättiksyra, hvarvid en mörkt blåviolett fällning långsamt afsatte sig. Denna fällning var högst obetydligt löslig i de vanliga lösningsmedlen såsom alkohol, eter, aceton, isättika, benzol och toluol. Ur lösningen i alkohol och isättika afsatte sig violetta okristalliniska flockor. På grund af föreningens svårlöslighet och okristalliniska beskaffenhet är det nästan omöjligt att afgöra, när den är ren, isynnerhet som den är osmältbar och ej heller sublimerar. Vid upphettning i glasrör undergår den ei någon synbar förändring ens vid rödglödning. För att, savidt möjligt var, aflägsna amidoföreningar äfvensom oförändrad nitrosyra, kokade jag den finpulveriserade föreningen först med klorvätesyra och sedan med alkohol, hvarefter återstoden ånyo löstes i ammoniak, lösningen filtrerades och filtratet fälldes med ättiksyra. Vid torkning antager föreningen en brun bronsglans. Det visade sig, att föreningen, trots alla reningsförsök, höll något svafvel, och ehuru det förefaller osannolikt, att svafvel ingår i föreningens konstitution, har det dock ej lyckats mig att aflägsna detsamma, vare sig genom upprepade lösningar i ammoniak och fällning derur med ättiksyra eller genom den torkade föreningens kokning med kolsvafla. Föreningen var ytterst svårförbrännelig, och vid elementaranalyserna användes blykromat och syrgas samt den starkaste hetta, rören kunde tåla.

- 1) 0,2083 gr. lemnade vid  $13^{\circ},2$  C och 771,4 MM 22,2 CC = 0,0264 gr. N.
- 2)  $0,_{1945}$  gr. lemnade  $0,_{4471}$   $CO_2 = 0,_{1219}$  C och  $0,_{0709}$   $H_9O = 0,_{0078}$  H.
- 3) 0.1816 gr. lemnade vid  $15^{\circ}.8$  C och 757.2 MM 20 CC = 0.02367 gr. N.
- 4)  $0,_{1691}$  gr. gåfvo vid  $11^{\circ},_{4}$  C och  $762,_{8}$  MM  $19,_{1}$  CC =  $0,_{0230}$  gr. N.
- 5) 0.2125 gr. gåfvo 0.4884  $CO_2 = 0.1335$  C och 0.0762  $H_2O = 0.0084$  H.
- 6) 0.2132 gr. gåfvo 0.4958  $CO_2 = 0.1352$  C och 0.0802  $H_2O = 0.0089$  H. Till analysen användes en blandning af kaliumbikromat och blykromat.

- 7) 0,1543 gr. gåfvo efter förbränning med kaliumklorat och soda 0,0597 BaSO<sub>4</sub> = 0,0082 S.
- 8) 0,1929 gr. gåfvo 0,0732 BaSO<sub>4</sub> = 0,0100 S.

	Funnet.							
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
$\mathbf{C}$		62,67		_	62,82	63,42	*******	
$\mathbf{H}$		4,01			3,95	4,17		
$\mathbf{N}$	12,67	-	13,03	13,62		-		
$\mathbf{S}$					·		5,31	5,21.

De funna talen förutsätta en ganska invecklad sammansättning, hufvudsakligen på grund af svaflets närvaro, och en formel, som någorlunda återger analysens resultat, vore  $C_{33}H_{18}N_6SO_6$ , hvarur följande värden beräknas:

Skulle svaflet deremot ej utgöra en beståndsdel af föreningen utan endast en förorening, blir sammansättningen ganska enkel, nemligen  $\mathrm{CO_2H}$  .  $\mathrm{C_{10}H_5} \stackrel{\mathrm{N}}{\underset{\mathrm{N}}{}}$ ; med antagande af svafvel åter såsom en konstitutiv beståndsdel blir det enklast att i molekylen antaga tillvaron af 3 tvåatomiga grupper  $\mathrm{CO_2H}$  .  $\mathrm{C_{10}H_5} \stackrel{\mathrm{N}}{\underset{\mathrm{N}}{}} = \mathrm{sammanhållna}$  genom en atom svafvel. I hvilket fall som helst har genom vätesvaflan de båda mitrogrupperna blifvit reducerade till gruppen  $\begin{array}{c} -\mathrm{N} - \\ -\mathrm{N} - \\ -\mathrm{N} - \end{array}$ , och den lätthet, hvarmed reduktionen och den ömsesidiga bindningen mellan qväfveatomerna försiggår, gör det antagligt, att dinitrosyran, hvarur föreningen erhållits, har de båda nitrogrupperna i två närliggande  $\alpha$ -ställ-

ningar; det har nemligen visat sig, att substituenter i denna inbördes ställning gerna reagera på hvarandra till bildande af en slnten 5-ledad ring. Genom ett annat reduktionsförsök, som längre fram kommer att omtalas, har detta antagande vunnit fullständig bekräftelse.

Syran löstes i alkalier och alkalikarbonat med blåviolett färg, men lösningarna synas ej lemna några kristalliserande salt, utan intorka till en slags lack, hvilka hafva samma bronsglans, som syran sjelf. 1) Då den torkade syran kokades med tenn och klorvätesyra undergick den irgen märkbar förändring. I koncentrerad svafvelsyra löstes den något med indigoblå färg, men vid tillsats af vatten utföll den åter, och lösningen affärgades.

Äfven andra reduktionsmedel gåfvo med dinitro-α-naftoësyran liknande produkter; så lät jag något mer än den beräknade mängden tennklorur löst i kaliumhydrat inverka på en alkalisk lösning af dinitrosyran. Redan vid vanlig temperatur blef lösningen blågrön, och denna färg blef vid upphettning mera intensiv. Lösningen upphettades ett par timmar på vattenbad, hvarefter koldioxid inleddes för att utfälla tennoxid, men, som vätskan härigenom blef nästan slemmig, tillsattes ättiksyra, hvarefter en nästan svart fällning långsamt afsatte sig; denna kolerades och tvättades så godt sig göra lät, samt löstes sedan i svag amoniak, filtrerades och fälldes ånyo med ättiksyra. Fällningen pressades mellan linne och torkades vid 110°, samt refs sedan till ett fint pulver, som upprepade gånger kokades med stark klorvätesyra för att aflägsna tennet, och slutligen löstes återstoden åter i ammoniak, och underkastades än en gång samma behandling. Trots dessa reningsförsök gaf produkten dock alltjemt aska vid förbränningen. Föreningen var i torkadt tillstånd ett svartblått pulver, som var osmältbart samt olösligt i alkohol och isättika, och liknade för öfrigt alldeles den med vätesvafla erhållna reduktionsprodukten, blott att dess färg var mera matt. Då jag ej hade något medel att rena substansen, måste jag öfvergifva den vidare undersökningen deraf och åtnöja

<sup>1)</sup> Öfriga metallsalt af syran bildade amorfa blåsvarta fällningar.

Öfvers. af K. Vet.-Akad. Förh. Årg. 44. N:o 2.

mig med några analyser derå, för att erfara, huru reduktionen med tennoxidulkalium förlupit, och det befanns då, att dinitrosyran blifvit i det närmaste ehuru ej fullständigt reducerad (C — 64,1 . H — 4,0, N — 13,2), och är det derför antagligt, att tennoxidul i alkalisk lösning ger samma produkt som vätesvafla, ehuru i senare fallet möjligheten af en svafvelhalt förefinnes. Föreningens beständighet talar för en bindning mellan qväfveatomerna, hvadan, då den, såsom alldeles olöslig i klorvätesyra, ej gerna kan hålla några amidogrupper, den måste vara antingen  $\mathrm{CO_2H} \cdot \mathrm{C_{10}H_5} \stackrel{\mathrm{N}}{\underset{\mathrm{N}}{\mathrm{N}}}$ , ehuru den genom analysen funna för ringa vätehalten talar mot sistnämnda formel.

#### Diamidonaftalin.

Dinitro-α-naftoësyra af smtp. 265° upphettades med tenn och stark klorvätesyra, hvarvid efter en stunds kokning en häftig reaktion inträdde och ett gult pulver afskildes, som under mikroskopet visade sig knappt kristalliniskt, nästan flockigt. Detta pulver, som innehöll tenn, löstes i svag klorvätesyra, hvilken deraf färgades brun, och tennet utfälldes med vätesvafla. Då filtratet afdunstades till kristallisation, fylldes vätskan af små glittrande blad, som togos på sugfiltrum, pressades och torkådes samt smälte omkring 280°.

- 1) 0,1876 gr. gåfvo.0,3598  $\mathrm{CO_2} = 0,0981$  C och 0,0976  $\mathrm{H_2O} = 0,0108$  H.
- 2) 0.1645 gr. gåfvo vid  $15.6^{\circ}$  C. och 745.3 MM. 16.6 CC. = 0.01935 gr. N.
  - 3) 0,1597 gr. gåfvo 0,1928 AgCl = 0,0477 Cl.

	1.	Funnet. 2.	3.	Beräknadt för C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> 2HCl.
$\mathbf{C}$	$52,_{29}$	-		51,95
$\mathbf{H}$	5,75	_		5,19
$\mathbf{N}$	gramma	11,76	***	12,12
Cl			29,87	30,73.

Af analysen framgår otvetydigt, att vid reduktionen bildats klorhydratet till en diamidonaftalin, och, för att afskilja denna, försattes klorhydratets lösning med ammoniak, hvarigenom en fällning erhölls, som snart antog utseendet af små nålar. Fällningen löstes vid vanlig temperatur i alkohol, och filtratet späddes med vatten; dervid blef vätskan grumlig, och efter en stund fylldes den af kristallnålar, som smälte vid 64°-65°; efter förnyad lösning i sprit kristalliserade föreningen i långa färglösa nålar, som smälte vid 65°. Föreningens lösning i vatten gaf med jernklorid först en mörkbrun färgning och sedan en kastanjebrun fällning. Den erhållna diamidonaftalin är således identisk med den af AGUIAR¹) ur β-dinitronaftalin erhållna, hvars smältpunkt af honom appgifves vara 66,5°. Af åtskilliga skäl, som förut<sup>2</sup>) blifvit framhållna, måste man antaga, att  $\beta$ dinitronaftalin har konstitutionen , och i följd deraf NO2 NO2

måste den dinitro- $\alpha$ -naftoësyra, hvarom här är fråga, vara sam- ${
m CO_2H}$ 

mansatt enligt formeln | ; den förmodan, hvartill syrans  $NO_2$   $NO_2$ 

egendomliga förhållande vid reduktion med vätesvafla och tennoxidul gaf anledning, har alltså vunnit bekräftelse.

Vid ett annat försök löstes dinitrosyran i isättika och till den kokheta lösningen sattes något rykande klorvätesyra och derefter tennspån, hvarvid en häftig reaktion inträdde och lösningen brunfärgades. Efter en stunds kokning lemnades vätskan att svalna, hvarefter vatten tillsattes och vätesvafla inleddes. Filtratet från afskildt svafveltenn afdunstades till torrhet, och återstoden behandlades med varmt vatten; den filtrerade lösningen koncentrerades och försattes med klorvätesyra, då en kri-

<sup>1)</sup> Berichte der d. chem. Gesellschaft VII, 309.

<sup>2)</sup> Öfversigt af K. Vetensk.-Akad. Förh. 1885 N:o 9, s. 11.

stallinisk fällning snart erhölls, bestående af fina gulgröna nålar, hvilka ej smälte ens vid 300°. Det mellan papper torkade saltet utvecklade vid lindrig upphettning klorvätegas.

0.1600 gr., torkade vid  $110^{\circ}$  till konstant vigt, gåfvo vid  $16^{\circ}$  C. och 758.4 MM. 16.2 CC. = 0.01918 gr. N.

 $\label{eq:Fnnnet} Fnnnet. \qquad \text{Ber. f. CO$_2$H. C$_{10}$H$_5$(N$H$_2$)$_2$HCl.} \quad C_{10}$H$_6$(N$H$_2$)$_2$HCl.}$ 

N 11,99 11,74 12,12.

Huruvida föreningen var klorhydratet till en diamidonaftoësyra eller till en diamidonaftalin kan således ej genom denna analys afgöras, ehuru det förra är mest sannolikt emedan föreningen till utseende och egenskaper mycket afvek från den förut erhållna diamidonaftalins klorhydrat. Då dess lösning försattes med ammoniak uppstod en klibbig fällning, under det att vätskan färgades grön; genom tillsats af ättiksyra blef den gröna lösningen brun, utan att någon fällning dock uppstod. Den genom ammoniak utfällda klibbiga massan utgjordes åtminstone delvis af gröna kristallnålar, den var mycket svårlöst i vatten och ammoniak men lättlöst i alkohol och lemnade vid alkoholens afdunstning ett grönt harts, genomdraget af långa nålar. Som föreningen på grund af dessa förhållanden erbjöd ett visst intresse, sökte jag enligt samma förfaringssätt framställa en ny qvantitet af klorhydratet, men erhöll då en redan till utseendet olika kristallmassa, den utgjordes nemligen ej af nålar utan af små taflor, och hvilken, såsom en derå utförd analys utvisade (C-61,04, H-5,65, N-10,89, Cl-15,24) ej heller hade samma sammansättning utan troligen var en blandning af flere föreningar, ty, om lösningen försattes med ammoniak, erhölls nu en fällning, som endast delvis var löslig i alkohol. Den alkoholiska lösningen gaf vid afdunstning en grön hartslik massa, hvilken lätt löstes i klorvätesyra, och ur denna lösning afsatte sig små fina svartgröna kristallnålar.

0,1164 gr. af dessa nålar gåfvo vid 12,4° C. och 756,8 MM. 11,5 C. C = 0,0137 gr. N = 11,79 proc.

Att döma af analysen och öfriga förhållanden måste denna i nålar kristalliserande förening hafva varit densamma som ofvan beskrifvits, och hvilken vid förra försöket var den enda lösliga öfversigt af K. vetensk.-akad. förhandlingar 1887, N:0 2. 75

reduktionsprodukten; den klorvätesura moderluten, hvarur nyssnämnda svartgröna nålar afsatt sig, lemnade vid ytterligare afdunstning en tjära, som ej vidare kunde undersökas. Hvad åter beträffar den i alkohol olösliga delen af ammoniakfällningen, kokades den flere gånger med alkohol och bildade derefter ett sotsvart pulver, som var olösligt i klorvätesyra, svårlösligt i ammoniak men mera lösligt i natronlut. Ur den brunvioletta natronlösningen erhölls med klorvätesyra en mycket voluminös fällning, som, för att bättre kunna tvättas, torkades och pulveriserades samt sedan länge kokades med svag klorvätesyra. Återstoden efter denna behandling var ett svart osmältbart pulver.

- 1) 0,1644 gr. gåfvo 0,3954  $\rm CO_2 = 0,1079~C$  och 0,0607  $\rm H_2O = 0,0067~H.$
- 2) 0.1634 gr. gåfvo vid  $14.6^{\circ}$  C. och 751.2 MM. 17.5 CC. = 0.0206 gr. N.

	Funn	iet.	Beräk	nadt för
	1.	2.	$\mathrm{C_{10}H_{5}(NH)_{2}CO_{2}H.}$	$CO_2H \cdot C_{10}H_5 $
$\mathbf{C}$	65,63	_	66,00	65,57
$\mathbf{H}$	4,07	_	4,00	3,48
$\mathbf{N}$	all processes the	12,62	14,00	6,97.

Det svarta pulvret var således, att döma af dessa analyser, NH till sin hufvudmassa en  $diimido-\alpha-naftoësyra$   $\rm CO_2H$ .  $\rm C_{10}H_5$  NH, sannolikt något förorenad af oximidonaftoësyra, bildad under de upprepade kokningarne med alkohol och utspädd klorvätesyra. Föreningen liknar till utseende och egenskaper mycket de af MICHLER¹) undersökta s. k. diazoxibenzoësyrorna, hvilkas sammansättning motsvarar formeln  $\rm CO_2H$ .  $\rm C_6H_5$  N O, och man skulle derför kunna tro, att ett motsvarande naftalinderivat här förelåge, men analysen visar dock, att detta ej är fallet.

Det förtjenar framhållas, att vid en del reduktionsförsök i isättikelösning redan i början af reaktionen ett svart okristalliniskt pulver utföll, hvaremot utbytet af lösliga föreningar blef

<sup>1)</sup> Annalen der Chemie 175, 152.

helt ringa, och detta svarta pulver torde hafva varit identiskt med det nyss beskrifna.

Såsom af ofvanstående redogörelse framgår, är förloppet vid dinitrosyrans reduktion i isättikelösning både inveckladt och omvexlande, sannolikt beroende på temperaturen och klorvätesyrans styrka, och det ringa utbytet jemte de bildade föreningarnes okristalliniska eller hartslika beskaffenhet försvårar i hög grad undersökningen.

I den salpetersura moderluten från dinitro-α-naftoësyran af smtp. 265° funnos åtskilliga föreningar qvar, och det har lyckats mig att bland dessa särskilja två nya dinitronaftoësyror. Moderluten späddes med mycket vatten, och den erhållna fällningen tvättades med vatten och digererades sedan med sodalösning. Dervid blef en indifferent kropp olöst, som kristalliserade ur isättika i långa gula nålar och efter upprepade omkristalliseringar smälte vid 212° och alltså var den s. k. α-dinitronaftalin. Natriumsaltens lösning afdunstades till börjande kristallisation. Vid afsvalning fylldes vätskan med små gula kristallfjäll, och moderluten från dessa gaf vid ytterligare afdunstning ännu något af samma kristaller; men vid fortsatt inkokning på vattenbad, blef moderluten allt mörkare, och, då den slutligen fälldes med klorvätesyra, erhölls under liflig gasutveckling ett harts, som ej syntes innehålla några kristalliniska ämnen. De kristalliserade natriumsalten åter befriades, såvidt möjligt var, från moderlut samt löstes i vatten, och ur lösningen utfälldes de fria syrorna med klorvätesyra. Att den erhållna fällningen bestod af flere syror, visade sig, då klorvätegas inleddes i dess alkoholiska lösning; ty derur afsatte sig sedan dels långa fina nålar dels hårda rombiska kristaller. Vid blandningens digerering med ammoniak blefvo nålarne olösta, under det att de hårda kristallerna löste sig. Här voro alltså två syror, af hvilka den ena genom klorväte och alkohol öfverfördes i sin etyleter, den andra deremot blef oförändrad. Den till etyleter öfverförda syran smälte vid 215°, den andra vid 218°.

# Dinitro- $\alpha$ -naftoësyra af smtp. 215°.

Den på ofvannämnda sätt erhållna etyletern till denna syra utkristalliserade till större delen redan vid afsvalning af den med klorväte mättade alkohollösningen och blef efter digerering med ammoniak omkristalliserad ur alkohol. Den sålunda renade etyletern upphettades sedan med koncentrerad svafvelsyra på vattenbad, tills allt löst sig. Vid afsvalning stelnade massan derefter kristalliniskt genom afskild dinitrosyra; vatten tillsattes, och ur den erhållna fällningen upptogs syran med ammoniak; den derur utfällda syran löstes i alkohol och kristalliserade derur i små färglösa, sidenglänsande, breda nålar eller blad af smtp. 215°.

- 1) 0,1657 gr. gåfvo vid 16° C. och 776,8 MM. 15 CC. = 0,0181 gr. N.
- 2) 0,1510 gr. gåfv<br/>0 0,2804  $\mathrm{CO_2} = 0,\!0765$  C och 0,0394  $\mathrm{H_2O} = 0,\!0043$  H.

	Fun	net.	Ber. f. C <sub>10</sub> H <sub>5</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H.
	1.	2.	10 01 2.2 2
$\mathbf{C}$	an-united	50,66	50,38
$\mathbf{H}$		2,85	2,29
$\mathbf{N}$	10,93	manuscript .	10,68.

Syran var lättlöslig i alkohol och isättika och äfven i varm eter, svårlöslig deremot i benzol och ligroin; i kokande vatten var den något löslig och kristalliserade derur i små färglösa fjäll.

Etyletern erhölls genom att mätta syrans alkoholiska lösning med klorväte, såsom förut blifvit omnämndt, och kristalliserade i fina sammanfiltade nålar, hvilka smälte vid 137°. Denna eter är mera svårlöst i alkohol än syran sjelf.

Calciumsaltet erhölls då syran kokades med vatten och calciumkarbonat och kristalliserade i små bollar af fina nålar. Saltet var något klibbigt, hvarför det ej väl lät torka sig mellan papper.

0,1513 gr., torkade vid 150°, gåfvo 0,0359  $CaSO_4=0,01056$  Ca=6,98 proc. (ber. 7,11 proc. Ca).

# Nitroamido- $\alpha$ -naftoësyra.

Den ammoniakaliska lösningen af förestående dinitro-αnaftoësyra mättades med vätesvafla, hvarvid lösningen rödfärgades. Öfverskottet af vätesvafla aflägsnades genom upphettning på vattenbad, hvarefter lösningen filtrerades och surgjordes
med ättiksyra; härvid erhölls en obetydlig flockig fällning; denna
affiltrerades, och till det rödgula filtratet sattes något natronlut
för att minska den sura reaktionen, och då utföll en kristallinisk fällning bestående af små fina nålar, hvilka i fuktigt tillstånd voro rödgula, men i torkadt gula. Smältpunkten låg omkring 110°, ehuru föreningen började delvis smälta redan förut.

0,1765 gr. gåfvo vid 17,3° C. och 758 MM. 18 CC. = 0,02121 gr. N.

Funnet. Ber. f.  $C_{10}H_5NH_2$  ,  $NO_2CO_2H$ . N 12,01 12,06.

Dinitro- $\alpha$ -naftoësyra af smältp. 215° upphettades med tenn och klorvätesyra, och dervid utkristalliserade redan under kokningen ett af små färglösa nålar bestående pulver, som sannolikt var tenndubbelsaltet af diamidosyrans klorhydrat. Vid tillsats af vatten löste sig föreningen lätt, och tennet utfälldes nu med vätesvafla. Efter filtratets afdunstning erhöllos stora färglösa kristallblad, men då dessa öfvergötos med varmt vatten, blef lösningen straxt brunröd, och vid afdunstning erhöllos nu helt små kristaller, hvilket häntyder på någon förändring måhända syrsättning af föreningen; för att förekomma denna uppvärmdes lösningen med något tenn och klorvätesyra, hvarvid färgen åter ljusnade. Sedan tennet aflägsnats och lösningen blifvit starkt koncentrerad, fylldes den med fina nålar, som smälte vid 250° under pösning och voro diamido- $\alpha$ -naftoësyrans diklorhydrat.

0,1280 gr. gåfvo vid 13° C. och 760 MM. 11 CC. = 0,0132 gr. N.

Funnet. Ber. f.  $CO_2H$  .  $C_{10}H_5(NH_2)_22HCl$ . N  $10,3\,2$   $10,1\,8$ .

Ofvanstående klorhydrat försattes med ammoniak, som ej framkallade någon färgförändring eller fällning, och till lösningen sattes något ättiksyra till sur reaktion och blandningen afdunstades till torrhet. Den torra återstoden utdrogs med varm alkohol, och derur afsatte sig små bruna nålformiga kristaller, hvilka syntes vara osmältbara och sannolikt voro diamido- $\alpha$ -naftoësyra; föreningen var lättlöslig i ammoniak.

# Dinitro- $\alpha$ -naftoësyra af smtp. 218°.

Denna syra blef oförändrad vid inverkan af klorväte på dess alkoholiska lösning och kunde derigenom skiljas från den isomera syran af smtp. 215°. Dess ammoniakaliska lösning fälldes med klorvätesyra, och fällningen löstes i helt litet varm alkohol, hvarur syran kristalliserade i hårda rombiska gula kristaller, som under pösning smälte vid 218°.

- 1) 0,1379 gr. gåfvo vid 17,8° C. och 762,4 MM. 12,6 CC. = 0,0149 gr. N.
- 2) 0,1766 gr. gåfvo 0,3264  ${\rm CO_2}=0,0890$  C och 0,0484  ${\rm H_2O}=0,0053$  H.

	Fun	net.	Beräknadt för
	1.	2.	$C_{10}H_5(NO_2)_2CO_2H$ .
$\mathbf{C}$		50,39	50,38
$\mathbf{H}$		3,00	2,29
N	10,80	energetelet	10,68.

Syran var mycket lättlöst i alkohol och löstes äfven i varmt vatten, hvarur den kristalliserade i fina nålar.

En kristallografisk undersökning på de ur alkohol erhållna kristallerna har godhetsfullt blifvit utförd af Herr Helge Bäckström på det under Prof. W. C. Bröggers ledning stående mineralogiska institutet vid Stockholms Högskola, och meddelar Herr Bäckström derom följande:

»Dinitro- $\alpha$ -naftoësyran, smtp. 218°, kristalliserar i det rombiska systemet.

Axelförhållande:

$$a:b:c=0,9731:1:1,4424.$$

Uppträdande former äro P(111); oftast ensam och alltid förherrskande; dessutom oP(001) som smal afstympning. På mikroskopiska kristaller hafva äfven observerats  $\infty \overline{P} \infty (100)$  och ett makrodoma, lägre än grundpyramiden.

De undersökta kristallerna voro icke synnerligen goda, och materialet var icke tillräckligt, för att kunna omkristalliseras, hvarför ofvanstående vinklar och axelförhållande icke kunna göra anspråk på så stor noggranhet. Det sparsamma materialet tillät heller icke närmare optisk undersökning.»

Etyletern, framställd genom jodetyls inverkan på syrans silfversalt vid vattenbadsvärme, kristalliserade ur alkohol i långa hårda nålar af gul färg, hvilka smälte vid 129°.

0,1888 gr. gåfvo vid 15,4° C. och 755 MM. 15,9 CC. = 0,01857 gr. N.

Funnet. Ber. f. 
$$C_{10}H_5(NO_2)_2CO_2C_2H_5$$
.  
N 9,83 9,65.

 ${\it Calciumsaltet}$ ,  $({\rm C_{10}H_5(NO_2)_2CO_2})_2{\rm Ca} + 7{\rm H_2O}$ , erhölls genom syrans kokning med vatten och calciumkarbonat samt kristalliserade i gulfärgade glänsande breda nålar, som voro ganska lättlösta äfven i kallt vatten.

0,1064 gr., torkade mellan läskpapper, förlorade vid upphettning till 140° 0,0197  $\rm H_2O=18,51$  proc. (ber. 18,31 proc.  $\rm H_2O$ ); återstoden 0,0867 gaf 0,0210  $\rm CaSO_4=0,00617$   $\rm Ca=7,11$  proc. (ber. 7,11 proc. Ca).

Utbytet af denna syra var mycket ringa. Den påminner genom sina kristallers hårdhet och utseende rätt mycket om mononitro- $\alpha$ -naftöësyra af smtp. 215°, hvilken, såsom jag nu funnit, ej heller kan genom inverkan af klorväte på dess alkoholiska lösning öfverföras till etyletern. Detta förhållande erbjuder en ganska enkel metod att skilja de båda mononitro- $\alpha$ -naftöësyrorna från hvarandra: sedan man löst de båda syrorna

i varm alkohol, utkristalliserar vid afsvalning en stor del af den vid 239° smältande syran i nästan rent tillstånd, emedan denna är vida svårlöstare än den isomera syran; moderluten mättas med klorvätegas och alkoholen afdunstas; i den erhållna kristallmassan ingår etyletern af syran med smtp. 239°, hvaremot den vid 215° smältande syran är oförändrad och kan utdragas med ammoniak.

Egenskapen att ej förändras vid inverkan af alkohol och klorväte tillkommer, såsom jag vid försök funnit, äfven brom-  $NO_2$   $CO_2H$ 

nitro-α-naftoësyra af konstitutionen ( ), och den förmodan

Br , och den förmodan

låg nu nära till hands, att äfven i den här ifrågavarande dinitro- $\alpha$ -naftoësyran af smtp. 218° karboxylgruppen och den sist införda nitrogruppen intaga två närliggande  $\alpha$ -ställningar. Som bekant¹) gifva mononitro- $\alpha$ -naftoësyra af smtp. 215° och de hittills kända substitutionsderivaten deraf vid reduktion lätt upphof till naftostyril,  $C_{10}H_6$ , och jag försökte derför också att genom reduktion af dinitrosyran komma dess konstitution pa spåren. Till den ändan unpphettades syran med tenn och klorvätesyra; i början förmärktes dervid ringa inverkan, men efter en stunds kokning fylldes vätskan med ljusgula långa kristallnålar, hvilka ej höllo tenn. De voro temligen svårlösta i kallt vatten, och deras smältpunkt låg för högt, för att kunna bestämmas på vanligt sätt.

- 1) 0,0894 gr. gåfvo 0,1946  $CO_2 = 0,0531$  C och 0,0428  $H_2O = 0,0047$  H.
- 2) 0,0952 gr. gåfvo vid  $13,2^{\circ}$  C. och 768,2 MM. 10 CC. = 0,01211 gr. N.

	Fun	net.	Beräknadt för NH	
	1.	2.	$C_{10}H_5NH_2$ $CO$ . HCl.	
$\mathbf{C}$	59,40		59,86	
$\mathbf{H}$	5,25		4,08	
N		12,72	12,69.	

<sup>1)</sup> Öfversigt af Kgl. Vet.-Akad. Förh. 1886, N:o 5, s. 143.

Ehuru det tillgängliga materialet var väl ringa, synes dock tydligen, att föreningen motsvarar ofvanskrifna formel, d. v. s. är klorhydratet till en *amidonaftostyril*. Härigenom är också frågan om dinitrosyrans konstitution afgjord, ty den har å ena

sidan erhållits genom nitrering af syran ( );

); å andra sidan

måste den, för att kunna gifva upphof åt ett naftostyrilderivat hafva karboxylgruppen och en nitrogrupp i närliggande  $\alpha$ -ställ-

ningar; den får alltså sammansättningen (

 $\widetilde{\mathrm{NO_2}}$ 

Detta resultat synes vinna bekräftelse af dinitrosyrans förhållande till vätesvafla; denna framkallade i syrans ammoniakaliska lösning ingen nämnvärd färgförändring; men jemte svafvel utföll i ringa mängd en röd kristallinisk kropp, som var temligen svårlöst i alkohol och kristalliserade derur i små nålar, hvilka voro olösliga i ammoniak; i den ammoniakaliska lösningen fanns deremot en syra, som, sedan öfverskottet af vätesvafla blifvit aflägsnadt genom upphettning, vid tillsats af ättiksyra utföll som ett rödt kristalliniskt pulver, som var lättlöst i alkohol och afsatte sig derur i större kristaller, som något liknade dinitrosyran sjelf. Den i ammoniak olösliga föreningen torde hafva varit en nitronaftostyril, den i ammoniak lösliga deremot synes, att döma af en analys derå, hafva varit en blandning af oförändrad dinitrosyra och nitroamidosyra. Materialet var för ringa för en närmare undersökning.

# Trinitro- $\alpha$ -naftoësyra af smtp. 236° C.

Dinitro-\alpha-nafto\(\text{e}\)syra af smtp. 265° upphettades på vattenbad med en blandning af koncentrerad svafvelsyra och rykande salpetersyra, tills allt l\(\text{o}\)ts sig; f\(\text{o}\)ljande dag tillsattes mycket vatten, d\(\text{a}\) en f\(\text{a}\)llning erh\(\text{o}\)lls, som skildes fr\(\text{a}\)n moderluten och kokades med en ringa m\(\text{a}\)mgd alkohol; dervid l\(\text{o}\)stes en del, och ur denna l\(\text{o}\)sning kristalliserade gr\(\text{o}\)free och finare n\(\text{a}\)lar, som

smälte omkring 232° under pösning. Då denna förening omkristalliserades ur svag sprit, erhöllos långa hårfina nålar; men, som smältpunkten ej visade sig konstant, löste jag den slutligen i temligen stark alkohol, hvarur vid långsam kristallisation hårda nålar afsatte sig, hvilka smälte ganska skarpt vid 236°.

0,1283 gr. gåfvo vid 12,2° C. och 774.2 MM. 14,6 CC. = 0,01788 gr. N.

Syran var mycket lättlöst i alkohol.

Etyletern framställdes genom jodetyls inverkan på syrans silfversalt vid vattenbadsvärme och kristalliserade ur alkohol i små knippevis förenade nålar, som smälte vid 191°. Etyletern var mera svårlöst i alkohol än syran sjelf.

0,1381 gr. gåfvo 0,2380  $\mathrm{CO_2} = 0,0649$  C och 0,0449  $\mathrm{H_2O} = 0,0049$  H.

$$\begin{array}{cccc} & \text{Funnet.} & & \text{Ber. f. $C_{10}H_4(NO_2)_3CO_2C_2H_5$.} \\ C & & 46,99 & & 46,57 \\ H & & 3,54 & & 2,65. \end{array}$$

# Trinitro-α-naftoësyra af smtp. 293° C.

Då dinitro-α-naftoësyra af smtp. 265° nitrerades med rykande salpetersyra eller med en blandning af koncentrerad svafvelsyra och rykande salpetersyra vid vattenbadsvärme, bildades alltefter omständigheterna mer eller mindre af ännu en trinitronaftoësyra, hvilken var temligen svårlöslig i alkohol och erhölls derur i små hårda kuber. som smälte vid 293°, ehuru de började mörkna och delvis mjukna redan något förut.

0,1766 gr. gåfvo vid 14,4° C. och 758,5 MM. 20,4 CC. = 0,0243 gr. N.

Funnet. Ber. f. 
$$C_{10}H_4(NO_2)_3CO_2H$$
. N 13,76 13,68.

Etyletern, som erhölls derigenom att syrans alkoholiska lösning mättades med klorvätegas, kristalliserade ur alkohol i färglösa nålar, som smälte vid 150°.

0,2379 gr. gåfvo 0,4047  $CO_2 = 0,1104$  C och 0,0699  $H_2O = 0,0077$  H.

	Funnet.	Ber. f. $C_{10}H_4(NO_2)_3CO_2C_2H_5$
$\mathbf{C}$	46,4.0	46,57
$\mathbf{H}$	$3,_{23}$	2,65.

För att erhålla den mot mononitro-α-naftoësyra af smtp. 239° svarande oxinaftoësyran, försökte jag diazotera den genom reduktion med ferrosulfat i ammoniakalisk lösning af mononitrosyran erhållna amidosyran, och jag inslog dervid åtskilliga vägar. Dels sammanrefs amidosyran med den nödiga mängden iskyld utspädd svafvelsyra, hvarefter en lösning af något mer än den beräknade mängden kaliumnitrit under omröring tillsattes och lösningen filtrerades; det gulfärgade filtratet upphettades sedan på vattenbad, hvarvid en brunröd flockig fällning erhölls, som var högst obetydligt löslig i alkohol och isättika och ej visade någon benägenhet att gifva tydliga kristaller. Dels löstes amidosyran jemte kaliumnitritet i svag kalilut, och denna lösning sattes i små portioner till en stor volym iskyld utspädd svafvelsyra; dervid erhölls en i det närmaste klar lösning, hvilken dock för säkerhets skull filtrerades, och filtratet gaf vid upphettning under gasutveckling en rödbrun flockig fällning af samma egenskaper som den förnt beskrifna och sannolikt identisk dermed. ningens utseende blef oförändradt äfven efter upphettning med vatten eller klorvätesyra i tillsmält rör; för att rena den, digererades den med bariumhydrat, och den ur filtratet med klorvätesyra erhållna fällningen utkokades med vatten. I koncentrerad svafvelsyra var föreningen löslig, men vid tillsats af vatten utföll en violettröd fällning, sannolikt den oförändrade substansen; med alkalier gaf den intensivt röda lösningar samt bildade i torkadt tillstånd ett brunrödt pulver, som fullständigt smälte först omkeing 285°. Ehuru föreningen helt säkert ej var fullt ren, utfördes dock åtskilliga analyser derå, för att få en föreställning om dess natur och förloppet vid diazoteringen, helst

ÖFVERSIGT AF K. VETENSK.-AKAD. FÖRHANDLINGAR 1887, N:o 2. 85

som åtskilliga förhållanden tycktes antyda, att ett s. k. azofärgämne här förelåge.

- 1) 0,1608 gr. gåfyo vid 16,4° C. och 771 MM. 8,2 CC. = 0,0097 gr. N.
- 2) 0,1862 gr. gåfvo 0,4699  $\mathrm{CO_2} = 0,1282$  C och 0,0741  $\mathrm{H_2O} = 0,0082$  H.
- 3) 0,1812 gr. gåfvo vid 13,6 C. och 773,3 MM. 8,8 CC. = 0,0107 gr. N.
- 4) 0,1999 gr. gåfv<br/>0 0,5034  $\mathrm{CO_2} = 0,$ 1373 C och 0,0741  $\mathrm{H_2O} = 0,0082$  H.

Med bibehållande af naftoësyrans kolhalt eller en multipel deraf såsom grund för formelns beräkning torde man ur analyserna ej kunna härleda någon annan sammansättning än den ofvanstående  $C_{44}H_{29}N_3O_{10}$ , men huru denna formel skall tolkas, är deremot ej så lätt att säga. Man skulle kunna föreställa sig, att amidosyran delvis undgått salpetersyrlighetens inverkan och att den bildade diazosyran samtidigt inverkat på oförändrad amidosyra och på genom upphettningen bildad oxisyra, hvarigenom ett slags azofärgämne uppstått, ehuru afvikande från vanliga sådana deri, att den dubbla bindningen mellan diazogruppens qväfveatomer här måste hafva blifvit upplöst. I enlighet med detta föreställningssätt skulle formeln alltså skrifvas:

$$\mathbf{C_{44}H_{29}N_3O_{10}} = \frac{\mathbf{CO_2H} \cdot \mathbf{C_{10}H_6 - N - C_{10}H_5OH} \cdot \mathbf{CO_2H}}{\mathbf{CO_2HNH_2C_{10}H_5 - N - C_{10}H_5OH} \cdot \mathbf{CO_2H}}$$

eller

Om så verkligen är fallet, tyckes det som om ett öfverskott på kaliumnitrit borde förekomma närvaron af oförändrad amidosyra, men, fastän jag vid några försök användt ett mycket stort öfverskott på nitrit, har resultatet dock blifvit en åtminstone till utseendet liknande produkt.

För ofanstående sammansättning med enkel bindning mellan qväfveatomerna talar måhända föreningens beständighet gent emot ett sådant reduktionsmedel som tenn och klorvätesyra. Vid föreningens kokning med tenn och rykande syra undergick den nemligen ingen märkbar förändring, och smältpunkten förblef densamma.

Den här omnämnda föreningen, som enligt den uppfattning, jag sökt göra gällande, skulle kunna betraktas såsom en slags blandad oxiazo- och diazoamido- $\alpha$ -naftoësyra, eger för närvarande sitt egentliga intresse deri, att den anger en påfallande olikhet mellan de båda hittills kända amido- $\alpha$ -naftoësyrornas förhållande vid diazotering, enär den ur nitrosyran af smtp. 215° erhållna amidosyran lätt kan öfverföras till oxisyra eller anhydriden deraf¹), hvaremot alla försök att på ett liknande sätt erhålla den mot nitrosyran af smtp. 239° svarande oxinaftoësyran hittills varit fruktlösa.

#### Nitroderivat af $\alpha$ -naftamid.

Vid försöken att nitrera  $\alpha$ -naftoësyra på de två sätt, som hittills blifvit använda, nemligen stark salpetersyras af eg. v. 1,42 inverkan på torr naftoësyra eller röd rykande salpetersyras inverkan på naftoësyrans lösning i isättika, har jag aldrig erhållit mer än två mononitro- $\alpha$ -naftoësyror, ehuru från teoretisk synpunkt 7 sådana äro möjliga. Genom nitrering af  $\alpha$ -naftonitril synes Graeff²) hafva erhållit ännu en mononitro- $\alpha$ -naftoësyra af smtp. 255°, ehuru i så ringa mängd, att den knappt kunnat undersökas, och, som jag höll före, att nitrering af  $\alpha$ -naftamid möjligen skulle kunna leda till denna Graeffs syra eller ock andra nya nitrosyror, har jag gjort några försök i denna riktning.  $\alpha$ -Naftamiden löstes i ett öfverskott af salpeter-

<sup>1)</sup> Öfversigt af K. Vet.-Akad. Förh. 1886, N:o 5, s. 153.

<sup>2)</sup> Berichte d. d. chem. Gesellschaft XVI, 2252.

syra af eg. v. 1,42, hvilket gick lätt för sig, och lösningen, försatt med något röd rykande syra, upphettades på vattenbad. Sedan lösningen svalnat, fylldes den snart af en gul kristallmassa, hvilken togs på sugfiltrum och digererades med ammoniak, för att aflägsna bildad syra. Den från kristallerna afsugna moderluten försattes med vatten, hvarvid en flockig, något klibbig fällning erhölls, som äfven digererades med ammoniak. Med klorvätesyra gaf den ammoniakaliska lösningen en fällning, som löstes i alkohol och kristalliserade derur i fina nålar, hvilka efter förnyade omkristalliseringar smälte vid 239°. Genom en qväfvebestämning bekräftades, att föreningen var en mononitronaftoësyra.

Den i ammoniak olösliga delen af nitroprodukten uppvärmdes först med en ringa mängd alkohol, hvarvid hufvudsakligen oförändrad naftamid löstes, och återstoden renades sedan genom upprepad utkokning med alkohol, hvarefter den löstes i varm isättika, hvarur vid afsvalning färglösa nålar afsatte sig. Smältpunkten låg vid 280°.

0,2347 gr. gåfvo vid  $19,3^{\circ}$  C. och 761,4 MM. 26,3 CC. = 0,03092 gr. N.

Funnet. Ber. f. 
$$C_{10}H_6NO_2CONH_2$$
.  
N 13,17 12,96.

Denna nitro- $\alpha$ -naftamid var mycket svårlöst äfven i kokande alkohol och kristalliserade derur i fina nålar; i isättika var den mera lättlöst i synnerhet i värme.

För att erhålla den mot amiden svarande karbonsyran, upphettades nitronaftamiden med rykande klorvätesyra i tillsmält rör under 2 à 3 timmar till en temperatur af  $150^{\circ}$ — $170^{\circ}$ . Då röret kallnat, var det fyldt med gula nålar, som voro olösliga i ammoniak och efter omkristallisering ur isättika smälte vid  $260^{\circ}$ — $261^{\circ}$ ; föreningen sublimerade äfven lätt i små gula nålar af samma smältpunkt, och var alltså samma förening som erhålles, då mononitro- $\alpha$ -naftoësyra af smtp.  $215^{\circ}$  upphettas med rykande

Öfvers. af K. Vet.-Akad. Förh. 1887. Årg. 44. N:o 2.

klorvätesyra i tillsmält rör, och hvilken förut<sup>1</sup>) blifvit beskrifven såsom diklornaftostyril.

Vid nitrering af  $\alpha$ -naftamid på här anförda sätt hafva således erhållits dels mononitro- $\alpha$ -naftoësyra af smtp. 239°, dels, och som det syntes i vida öfvervägande mängd, amiden till mononitro- $\alpha$ -naftoësyra af smtp. 215°. Det måste naturligtvis antagas, att äfven den mot förra syran svarande nitronaftamiden i reaktionens första stadium blifvit bildad, och det är derför anmärkningsvärdt, att denna amid genom salpetersyrans fortsatta inverkan lättare saponifieras till karbonsyra än amiden till den isomera vid 215° smältande nitrosyran. Någon ny nitrosyra eller amiden till en sådan har jag vid mina försök ej kunnat erhålla.

Då ofvanstående nitro- $\alpha$ -naftamid uppvärmdes med tenn och stark klorvätesyra, erhölls en mörkgul kristallinisk fällning, som var olöslig i vatten samt fri från tenn; den löstes i varm isättika, och den derur afskilda kristallmassan renades ytterligare genom kokning med en för fullständig lösning otillräcklig mängd alkohol. Den så erhållna föreningen utgjordes af små jemnbreda nålar af grön eller gulgrön färg, hvilka smälte vid  $265^{\circ}$ , ehuru ej skarpt. Vid uppvärmning utbredde föreningen en egendomlig lukt samt sublimerade lätt i gula nålar. Dess lösning i alkohol och isättika var brungrön.

- 1) 0,1808 gr. gåfvo vid 17,4° C. och 760,4 MM. 10,7 CC. = 0,01264 gr. N.
- 2) 0,2066 gr. gåfvo 0,4842  $\mathrm{CO_2} = 0,\!1321$  C och 0,0655  $\mathrm{H_2O} = 0,\!0072$  H.
- 3) 0,1988 gr. gåfvo efter förbränning med kalk 0,1325 AgCl = 0,03278 Cl.

	1.	Funnet. 2.	3.	Ber. f. C <sub>10</sub> H <sub>5</sub> Cl. NH. CO.
$\mathbf{C}$		63,94		64, 46
$\mathbf{H}$		3,48	-	2,94
$\mathbf{N}$	6,99		-	6,88
Cl			16,49	17,44.

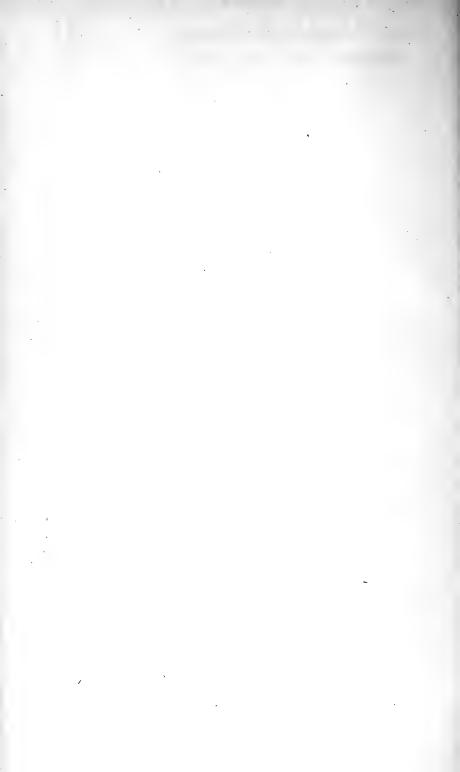
<sup>1)</sup> Öfversigt af Kgl. Vet.-Akad. Förh. 1886, N:o 5, s. 146.

Att döma af analyserna var substansen ej fullt ren, men den beräknade sammansättningen rättfärdigas dock tillräckligt deraf. Den genom reduktionen erhållna produkten var således monoklornaftostyril; dess bildning förklaras genom följande schema:  $C_{10}H_6NO_2CONH_2 + HCl + 2H_2 = C_{10}H_5ClNH.CO + NH_3 + 2H_2O,$ en reaktion, som är fullkomligt analog med den, hvilken inträder vid motsvarande nitrosyras reduktion med tenn och klorvätesyra.

 ${\rm C_{10}H_6NO_2COOH\,+\,HCl\,+\,2H_2=\,C_{10}H_5ClNH\,.\,CO\,+\,3H_2O^{\,1})}.$ 

Monoklornaftostyrilens bildning ur nitronaftamid är ett bevis bland många för den här ifrågavarande nitronaftoësyrans benägenhet att vid reduktion gifva naftostyrilderivat.

<sup>1)</sup> Öfversigt af K. Vet.-Akad. Förh. 1886, N:o 5, s. 149.



Öfversigt af Kongl. Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar, 1887. N:o 2. Stockholm.

Meddelanden från Upsala kemiska laboratorium.

# 126. Om $\alpha$ - och $\beta$ -Naftamidoxim. Af Å. G. Ekstrand.

[Meddeladt den 9 Februari 1887 genom P. T. CLEVE.]

För några år sedan påbörjade TIEMANN en undersökning af hydroxylamins inverkan på nitriler  $^1$ ) och har derigenom lärt känna en ny grupp af organiska kroppar, kallade amidoximer, hvilka på grund af sina egenskaper måste hafva den allmänna sammansättningsformeln R .  $\mathbb{C} \setminus \mathbb{N} \cdot \mathbb{OH}$ . Då nitriler i allmänhet äro underkastade en sådan reaktion, var det att förmoda, det äfven de båda naftoësyrornas nitriler skulle förhålla sig på samma sätt, något som också visade sig vara fallet, och jag har derför i samband med mina undersökningar af naftoësyrornas derivat äfven framställt deras amidoximer.

#### α-Naftamidoxim.

Klorvätesyrad hydroxylamin, 2 mol., uppslammades i alkohol, hvartill sattes 1 mol. natriumkarbonat, löst i minsta mängd vatten; då allt löst sig tillsattes 1 mol.  $\alpha$ -naftonitril jemte mera alkohol, och blandningen upphettades under kylrör på vattenbad i 10 à 12 timmar. Lukten af naftonitril blef härvid mindre

<sup>1)</sup> Berichte der deutschen chem. Ges. XVII, 126.

skarp, men försvann ej fullständigt ens vid ännu längre fortsatt kokning, hvarför alkoholen afdestillerades och återstoden försattes med vatten och klorvätesyra. En del var mycket svårlöslig deri och kristalliserade ur den varma lösningen i små blad, som smälte vid  $202^{\circ}$ . På grund af föreningens smältpunkt och indifferenta natur var den  $\alpha$ -naftamid  $C_{10}H_2CONH_2$ , hvilken erhälles i rätt stor mängd vid den skildrade reaktionen och derför betydligt inskränker utbytet af amidoxim. Det kallnade och ytterligare utspädda filtratet från naftamid gaf med ammoniak en riklig kristallinisk fällning af amidoxim, hvilken löstes i kokande vatten eller mycket svag sprit och kristalliserade derur i stora blad, som smälte vid  $148^{\circ}$ — $149^{\circ}$ .

- 1) 0,1973 gr. lemnade 0,5156  ${\rm CO_2}=0$ ,1406 C och 0,1078  ${\rm H_2O}=0$ ,0119 H.
- 2) 0,1864 gr. lemnade vid  $14,2^{\circ}$  C. och 751 mm. 24,2 cc. = 0,02857 gr. N.

	Fun	net.	Ber. f. $C_{10}H_7C \gtrless_{NH_2}^{NOH}$ .
	1.	2.	NH <sub>2</sub>
$\mathbf{C}$	$71,_{26}$		70,97
$\mathbf{H}$	6,03		5,37
$\mathbf{N}$		15,29	15,05.

Amidoximen löses lätt i alkohol, isättika och benzol och utfälles ur sistnämnda lösningsmedel vid tillsats af ligroin, då den erhålles i glänsande blad.

Ehuru amidoximen borde ega karakteren både af bas och syra, framträder dock hufvudsakligen dess basiska egenskaper, i det att den mycket lätt löses i utspädda syror, hvaremot ammoniak och alkalier endast obetydligt upptaga densamma.

Klorhydratet erhölls, då amidoximen löstes i klorvätesyra, men det var ganska svårt att erhålla det i fast form, ty vid lösningens afdunstning, vare sig att denna skedde i värme eller köld, qvarblef en sirupsartad massa, som först efter längre tid stelnade till stjernformiga aggregat af kristallnalar; dessa pressades och torkades vid 100° samt smälte derefter vid 160°.

öfversigt af K. vetensk.-akad. förhandlingar 1887, N:o 2. 93

0,1842 gr. gåfvo efter glödgning med kalk 0,1242 AgCl = 0,0307 Cl = 16,68 proc. (Beräknadt för  $\rm C_{10}H_7C_{NH_2}^{NOH}HCl.$  15,95 proc. Cl.)

Med platinaklorid gaf klorhydratet en förening, hvilken dock ej bildade någon fällning, utan vid långsam afdunstning kristalliserade i långa gula prismatiska nålar, hvilka vid  $100^\circ$  egde sammansättningen:  $(C_{10}H_7C_{\mathrm{NH}_2}^{\mathrm{NOH}}HCl)_2\mathrm{PtCl}_4$ .

0,0863 gr. gåfv<br/>o0,0214 Pt = 24,79 proc. (beräknadt 25,12 proc. Pt).

#### $\alpha$ -Naftazoximetenyl.

Amidoximen upphettades en kort stund till kokning med ättiksyreanhydrid, hvarigenom en brun lösning erhölls; men, som denna ej visade benägenhet att afsätta kristaller, försattes den med vatten och neutraliserades med soda, hvarvid en olja afskildes. Denna olja löstes till större delen genom upphettning med svag sprit, och ur lösningen hade efter 18 timmar afsatt sig långa färglösa nålar, hvilka smälte vid 37° C.

- 1) 0,1490 gr., pressade mellan papper, gåfvo vid 13,8° C. och 770,9 mm. 16,8 cc. = 0,0203 gr. N.
- 2) 0,1966 gr. gåfvo 0,5376  $\mathrm{CO_2} = 0,1466$  C och 0,0968  $\mathrm{H_2O} = 0,0107$  H.

Föreningen var till sin natur indifferent och destillerade, ehuru obetydligt, med vattenångor, i det att oljedroppar afsatte sig i förlaget.

# $\alpha$ -Naftoyl- $\alpha$ -naftamidoxim.

Lika molekyler  $\alpha$ -naftamidoxim och  $\alpha$ -naftoylklorid uppvärmdes på vattenbad under flere timmar, så länge klorvätegas utvecklades. Den erhållna produkten mörknade något vid upphettning med ammoniak; då den kokades med alkohol löste sig större delen, och den olösta återstoden, som bestod af små fina nålar, uppsamlades på sugfiltrum och tvättades med alkohol, hvarefter föreningen smälte vid  $225^{\circ}$ , efter förnyad utkokning med alkohol smälte den vid  $228^{\circ}$ ; i isättika löstes föreningen vid kokning och kristalliserade derur vid afsvalning i knippevis förenade nålar, som likaledes smälte vid  $228^{\circ}$ .

- l) 0,1674 gr. gåfvo 0,4758  $\mathrm{CO_2} = 0$ ,1297 C och 0,0821  $\mathrm{H_2O} = 0$ ,0091 H.
- 2)  $0,_{1718}$  gr. gåfvo vid  $16^{\circ}$  C. och  $757,_{4}$  mm.  $12,_{1}$  cc. =  $0,_{01431}$  gr. N.

Föreningen är alldeles olöslig i klorvätesyra, hvadan den ej har några basiska egenskaper; förestående formel måste derför sannolikt skrifvas

ehuru nästan alla hittills kända likartade föreningar på grund af TIEMANNS och hans lärjungars undersökningar befunnits motsvara den senare formeln.

Utbytet af naftoylnaftamidoxim var helt obetydligt, hvaremot hufvudmassan af den på ofvanstående sätt erhållna reaktionsprodukten var löslig i alkohol och efter utfällning derur med vatten upptogs af ammoniak. Vid närmare undersökning öfversigt af K. vetensk.-akad. förhandlingar 1887, N:o 2. 95

befanns den i ammoniak lösliga föreningen vara  $\alpha$ -naftoësyra, och denna utgjorde således den vida öfvervägande produkten, då  $\alpha$ -naftoylklorid fick inverka på  $\alpha$ -naftamidoxim och reaktionsmassan behandlades med alkohol. Att döma af den erhållna  $\alpha$ -naftoësyrans mängd, såg det ut som om både naftoylklorid och naftamidoxim skattat till dess bildning. Detta är en ytterligare bekräftelse på ett af Tiemann redan påpekadt förhållande, att amidoximer vid flerehanda reaktioner gifva upphof till motsvarande syror eller dessas amider under det att hydroxylamin återbildas.

# $\beta$ -Naftamidoxim.

Denna framställdes medelst klorvätesyrad hydroxylamin, natriumkarbonat och  $\beta$ -naftonitril på samma sätt som  $\alpha$ -föreningen. Den med utspädd klorvätesyra erhållna lösningen fälldes med ammoniak, och fällningen löstes i kokande vatten; den derur erhållna kristallmassan luktade ännu något af naftonitril, hvarför den ånyo löstes i klorvätesyra, denna gång i köld, och fälldes med ammoniak samt löstes i kokande vatten. Den i breda nålar kristalliserande föreningen var dock ännu ej fullt ren, enär den ej löstes klart i klorvätesyra; kokande vatten är således ej nagot lämpligt reningsmedel för denna amidoxim, alldenstund det föranleder en ganska märkbar sönderdelning af föreningen. Den löstes derför i varm alkohol och afsatte sig vid dess afsvalning i långa glänsande fjäll, hvilka smälte vid 150°; moderluten uppvärmdes och utspäddes med så mycket vatten, att den blef något grumlig, hvarefter lösningen småningom fylldes med små kristaller af samma förening.

0,2039 gr. gåfv<br/>0 0,529+ CO $_2=0,_{1443}$ C och 0,1110 H $_2{\rm O}=0,_{0123}$  H.

	Funnet.	Ber. f. $C_{10}H_7C \stackrel{\text{NOH}}{\sim} 1$	
$\mathbf{C}$	70,77	70,97	
H	6,03	5,37.	

Klorhydratet erhölls, då  $\beta$ -naftamidoxim löstes i klorvätesyra, men liksom motsvarande förening af  $\alpha$ -naftamidoxim var det svårt att erhålla i fast form, ty vid afdunstning afskildes blott oljedroppar, och först efter någon tid stelnade dessa till långa nålformiga kristaller, hvilka efter pressning mellan läskpapper smälte omkring  $177^{\circ}$ .

 $0,_{1636}$  gr. af den mellan läskpapper pressade föreningen gåfvo vid  $12,_4$ ° C. och  $760,_5$  mm. 16 cc. =  $0,_{01927}$  gr. N.

Funnet. Ber. f. 
$$C_{10}H_7C < NH_1HCl + H_2O$$
. N 11,77 11.64.

## $\beta$ -Naftazoximetenyl.

 $\beta$ -Amidoxim upphettades med ättiksyreanhydrid under kylrör till kokning omkring 2 timmar, hvarefter vatten tillsattes, då en kristallinisk fällning erhölls. Denna tvättades väl med vatten och digererades sedan med utspädd klorvätesyra, för att aflägsna oförändrad amidoxim. Återstoden löstes i varm sprit, hvarur vid afsvalning afsatte sig stora kristallfjäll, som smälte vid  $85^{\circ}$ — $86^{\circ}$ .

0,1927 gr. gåfvo vid 12,4° C. och 738,9 mm. 22,7 cc. = 0,0265 gr. N.

Funnet. Ber. f. 
$$C_{10}H_7C {NO \choose N} C$$
 .  $CH_3$  . 
$$N = 13,75 = 13,33$$
 .

# $\beta\beta$ -Dinaftazoxim.

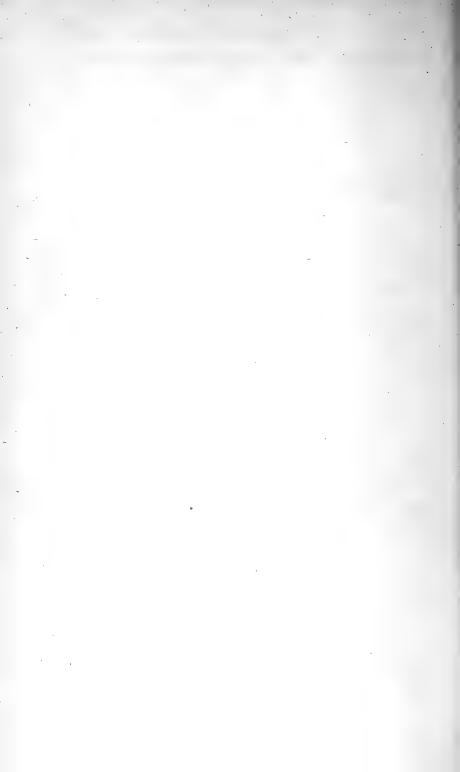
I molekyl  $\beta$ -amidoxim upphettades med något mer än 1 mol.  $\beta$ -naftoylklorid först på vattenbad och, då någon reaktion dervid knappt förmärktes, sedan vid starkare hetta, tills klorväteutvecklingen upphört. Som den erhållna produkten innehöll både  $\beta$ -naftoësyra och oförändrad amidoxim, digererades den först med ammoniak och sedan med klorvätesyra, och återstoden löstes i kokande alkohol, hvari den dock var mycket svårlöst, och kristalliserade derur i små blad, som dock ej visade någon

öfversigt af K. vetensk.-akad. förhandlingar 1887, N:o 2. 97

skarp smältpunkt. Den renades derför genom omkristallisering ur isättika; den löstes nemligen lätt af kokande isättika och kristalliserade vid afsvalning i breda böjda nålar eller blad som smälte vid 175°.

- 1) 0,1936 gr. gåfvo vid 15° C. och 769,1 mm. 14,7 cc. = 0,01764 gr. Na
- 2) 0,2064 gr. gåfvo 0,6182 CO2 = 0,1686 C och 0,0974 H2O == 0,0108 H.

Föreningen var till sin natur indifferent.



Öfversigt af Kongl. Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar 1887. N:o 2. Stockholm.

Om en afhandling af Ascoli rörande integration af differentialequationen  $\Delta^2 u = 0$  för en gifven Riemannsk ýta.

(Se Bihang till Vetenskapsakademiens Handlingar.)

Af G. Eneström.

[Meddeladt den 9 Februari 1887 genom G. MITTAG-LEFFLER.]

Som bekant har RIEMANN egnat en särskild undersökning åt problemet att för en gifven yta integrera equationen

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} = 0,$$

under förutsättning att ett antal diskontinuitetspunkter är gifvet, och den sökta funktionen på gränskonturen uppfyller vissa föreskrifna vilkor. Emellertid visade det sig vid en närmare granskning, att den af RIEMANN använda metoden, hvilken stödde sig på den s. k. »DIRICHLET's princip», gaf anledning till grundade invändningar. Frågan upptogs derför 1870 till förnyad undersökning af SCHWARZ, hvilken i tre afhandlingar 1) lemnade en

H. A. Schwarz, Ueber die Integration der partiellen Differentialgleichung \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} = 0 f\vec{u}r die Fl\vec{u}che eines Kreises. Vierteljahrsschrift der naturforschenden Gesellschaft in Z\vec{u}rich, Jahrg. 15, 1870, s. 113 -128. Omtryckt och f\vec{v}rsedd med en forts\vec{u}ttning i Journal f\vec{u}r Mathematik, Band 74, 1872, s. 218-253.

H. A. Schwarz, Ueber einen Grenzübergang durch alternirendes Verfahren. Vierteljahrsschrift der naturforschenden Gesellschaft in Zürich, Jahrg. 15, 1870, s. 272-286.

H. A. Schwarz, Ueber die Integration der partiellen Differentialgleichung  $\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} = 0 \quad unter \quad vorgeschriebenen \quad Grenz- \quad und \quad Unstetigkeitsbedingungen.$  Monatsberichte der Akademie der Wissenschaften zu Berlin, 1870, s. 767-795.

fullt sträng och exakt lösning af densamma. Den behandlades äfven ungefär samtidigt af PRYM¹), hvilken utfört sina undersökningar utan kännedom om SCHWARZ' arbeten. Sedermera har problemet gifvit anledning till en ny liten uppsats af SCHWARZ²), och med användande i hufvudsak af dennes metod behandlats af NEUMANN i andra upplagan af de bekanta föreläsningarna öfver RIEMANN's teori för Abelska integralerna³).

Då emellertid för åtskilliga af SCHWARZ uppstälda satser bevisen varit blott i största korthet antydda, och vissa specialfall likaledes endast antydningsvis behandlade, har Ascoli ansett lämpligt att ånyo göra frågan till föremål för en utförligare framställning, i en serie af 13 uppsatser införda i Istituto Lombardos Rendiconti 1884—18864). Han har sedan underkastat denna sin behandling en noggrannare revision, hvarvid atskilliga mindre exakta satser blifvit vederbörligen korrigerade, samt hela undersökningen i omarbetad och förkortad form ned-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) F. PRYM, Zur Integration der Differentialgleichung  $\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} = 0$ . Journal für Mathematik, Band 73, 1871, s. 340 – 364.

<sup>2)</sup> Denna uppsats, skrifven under form af ett bref till F. Klein, upptager sid. 157—160 i dennes afhandling Neue Beiträge zur Riemannschen Functionen-Theorie. Mathematische Annalen, Band 21, 1883, s. 141—18.

<sup>3)</sup> C. Neumann, Vorlesungen über Riemann's Theorie der Abel'schen Integrale. Zweite vollständig umgearbeitete und wesentlich vermehrte Auflage. Leipzig 1884. — Neumann har här (sid. 447) under namn af »gürtelförmige Verschmelzung» upptagit ett af Schwarz 1870 användt förfaringssätt.

<sup>4)</sup> G. ASCOLI, Integrazione dell'equazione differenziale \(\Delta^2u = 0\) nell' area di un cerchio. Rendiconti dell' Istituto Lombardo (Milano) 17<sub>2</sub>, 1884, s. 627—635.

G. Ascoli, Integrazione dell'equazione differenziale  $\mathcal{A}^2u=0$  in alcune aree piane assai semplici. Anf. st.  $18_2$ , 1885, s. 252-258.

<sup>·</sup> G. Ascoli, Interno ad alcune rappresentazioni conformi, I—III. Anf. st. 18<sub>2</sub>, 1885, s. 349—356, 390—395, 440—450.

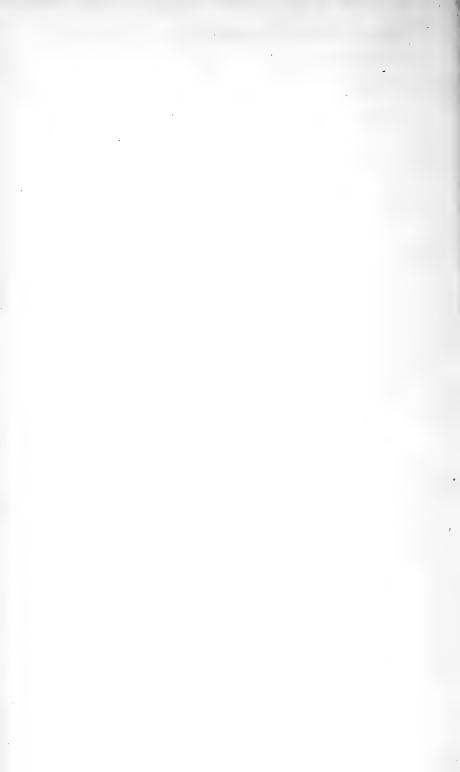
G. Ascoli, Interno alle funzioni che soddisfano alla equazione differenziale  $\mathcal{L}^2u=0$ , I—IV. Anf. st.  $18_2$ , 1885, 474-480, 546-551, 599-610, 617-629.

G. Ascoli, Integrazione dell' equazione differenziale  $\varDelta^2u=0$  in un' area Riemanniana qualsivolgia. Anf. st.  $18_2$ , 1885, 718-732.

G. ASCOLI, Si pone in chiaro il par. 3 della memoria di Riemann: La teorica delle funzioni Abeliane, 1, II. Anf. st. 182, 1885, 783—798, 806—816.

G. Ascoli, Alcune osservazioni alle mie note relative alla integrazione della equazione differenziale  $\mathcal{J}^2u=0$ . Anf. st.  $19_2$ , 1886, 285-287.

lagd i den afhandling, som nu inlemnats till Svenska Vetenskapsakademien. För vissa partier utgör denna blott en förenkling af eller utförligare redogörelse för de af Schwarz erhållna resultaten; för andra åter har Ascoli delvis generaliserat dessa resultat eller behandlat dem ur en något olika synpunkt. Skulle också Ascoli's framställning ej innebära något väsentligare framsteg i rent principielt hänseende, så torde den dock vara förtjent af uppmärksamhet på grund af de svårigheter, sjelfva ämnet innebär, och hvilka göra, att frågan väl kan vara värd att behandlas ur olika synpunkter.



# ÖFVERSIGT

AF

# KONGL. VETENSKAPS-AKADEMIENS FÖRHANDLINGAR.

Årg. 44.

1887.

 $\mathcal{N} = 3.$ 

#### Onsdagen den 9 Mars.

#### INNEHÅLL:

Öfversigt af sammankomstens förhandlingar	sid.	103
SJÖGREN, Allaktit från Långbans grufvor.	))	107
BÄCKLUND, Bidrag till teorien för vågrörelsen i ett gasartadt medium	))	115.
BERGER, Om rötternas antal till kongruenser af andra graden	))	127
BERGER, Om en talteoretisk formels användning till transformation af	•	
en definit dubbelintegral	))	153
KOBB, Om integrationen af differentialequationerna för en materiel		
punkts rörelse på en rotationsyta	))	159
BÄCKSTRÖM och PAYKULL, Undersökningar af de vid upplösning af jern		
i syror utvecklade gasernas volym och sammansättning	»,	165
PAYKULL, Om härdningens inflytande på de vid stålets upplösning i syror		
bortgående gasformiga produkternas volym och sammansättning	))	185.
Skänker till Akademiens bibliotek sidd, 105, 106.	114.	126

Docenten A. N. LUNDSTRÖM hade afgifvit berättelse om den resa, som han med understöd af Akademien under sistlidne sommar företagit i Upland, Helsingland och Dalarne för att studera fanerogama vattenväxters biologi.

Hr Wittrock dels meddelade en öfversigt af de skandinaviska barrträdens arter och former samt lemnade i sammanhang dermed en redogörelse för planen till en af Läroverksadjunkten Dr Th. Krok besörjd 12:te upplaga af Hartmans skandinaviska flora; dels förevisade ett af Lektorerne L. M. Neuman och L. J. Wahlstedt samt Amanuensen S. Murbeck utgifvet exsiccatverk: »Violæ Sueciæ exsiccatæ»; och dels refererade Docenten Lundströms ofvan nämnda reseberättelse.

Hr Smitt meddelade några iakttagelser öfver förhållandet mellan Japans och Medelhafvets fiskfaunor samt redogjorde för innehållet af en insänd uppsats af Filos. Kandidaten E. NY-STRÖM: »Redogörelse för den Japanska fisksamlingen i Upsala universitets zoologiska museum» (se Bihang till K. Vet.-Akad. Handl.).

Hr Nilson meddelade dels en uppsats af studerandena H. Bäckström och G. Paykull gemensamt: »Undersökningar af de vid upplösning af jern i syror utvecklade gasernas volym och sammansättning»\*, och dels en uppsats af studeranden G. Paykull ensam: »Om härdningens inflytande på de vid stålets upplösning i syror bortgående gasformiga produkternas volym och sammansättning»\*.

Hr MITTAG-LEFFLER inlemnade en uppsats af Docenten A. BERGER: »Om rötternas antal till kongruenser af andra graden»\*, äfvensom en uppsats af Filos. Kandidaten G. Kobb: »Om integrationen af differentialeqvationerna för en materiel punkts rörelse på en rotationsyta»\*.

Sekreteraren öfverlemnade följande insända uppsatser: 1:0) »Allaktit från Långbans grufvor», af Hr A. Sjögren\*; 2:0) »Bidrag till teorien för vågrörelsen i ett gasartadt medium (fortsättning)», af Professoren A. V. Bäcklund\*; 3:0) »Om en talteoretisk formels användning till transformation af en definit dubbelintegral», af Docenten A. Berger\*.

Den Fernerska belöningen, för året tillökad genom af enskild person skänkta medel, skulle öfverlemnas till Professoren A. V. Bäcklund för under året i denna tidskrift offentliggjorda afhandlingar med titel: »Bidrag till teorien för vågrörelsen i ett gasartadt medium», och till Amanuensen vid Upsala observatorium C. V. L. Charlier för en i Akademiens Handlingar intagen afhandling: »Untersuchungen über die allgemeinen Jupiterstörungen des Planeten Thetis».

Den *Lindbomska* belöningen tilldelades Filos. Kandidaten Tom Moll för afhandlingen: »Bidrag till kännedomen om urladdningen af Ruhmkorffs induktorium», som under året blifvit offentliggjord i Bihanget till Akad:s Handlingar.

Den Flormanska belöningen skulle öfverlemnas till Docenten vid Lunds universitet D. BERGENDAL för en i Lunds universitets årsskrift publicerad afhandling: »Jemförande studier och undersökningar öfver benväfnaden».

För utförande af forskningsresor inom landet anvisade Akademien följande understöd:

- åt Docenten D. BERGENDAL 150 kronor för anställande vid Kristinebergs zoologiska station af undersökningar öfver fiskarnes benväfnad och Planariornas anatomi;
- åt Lektorn L. J. Wahlstedt 125 kronor för att på Gotland studera Characeæ och Violæ;
- åt Docenten A. Wiren 150 kronor för utförande vid Kristineberg af forskningar öfver Anneliders, Gephyreers och Echinodermers inre byggnad;
- åt Fil. Licentiaten Grefve H. Strömfelt 125 kronor, för att i Bohuslän studera hafsalgernas rotorgan;
- åt Fil. Licentiaten E. HENNING 200 kronor, för att i Jemtlands fjelltrakter studera dels de högre svamparne och dels fanerogamernas olika formationer ofvan trädgränsen;
- åt Professor Chr. Aurivillius 200 kronor för anställande af entomologiska undersökningar och insamlingar i Jemtland;
- åt Fil. Licentiaten G. Adlerz 150 kronor, för att vid Kristineberg studera Pantopodernas anatomi och utveckling;
- åt Fil. Doktor G. E. RINGIUS 100 kronor för idkande af växtgeografiska studier inom Vermland;
- åt Fil. Kandidaten H. Munthe 100 kronor för fortsatta undersökningar öfver Gotlands qvartära bildningar.
- De till Akademiens förfogande ställda statsmedlen för instrumentmakeriernas uppmuntran skulle lika fördelas mellan matematiske och fysiske instrumentmakarne P. M. Sörensen och G. Sörensen.

Följande skänker anmäldes

## Till Vetenskaps-Akademiens Bibliotek.

## H. MAJ:T KONUNGEN.

Flora Brasiliensis, ediderunt C. F. Ph. DE MARTIUS & A. W. EICHLER. Fasc. 96—99. Lips. 1886. F.

Stockholm. Geologiska föreningen.

Förhandlingar. Bd 8 (1886). 8:o.

Geologische Specialkarte des Königr. Sachsen, herausg. vom K. Finanz-Ministerium, bearbeitet unter der Leitung von H. CREDNER. Bl. 31, 98—99, 116—117, 124, 134—135, 144, 146, 152 nebst Erläuterungen. Lpz. 1884—86. F. & 8:o.

Recueil d'études paléontologiques sur la faune crétacique du Portugal. Vol. 1. Choffat, P. Espèces nouvelles ou peu connues. Sér. 1. Lisb. 1886. 4:o.

CREDNER, H. Die Stegocephalen aus dem Rothliegenden des Plauenschen Grundes. Th. 6. Berlin 1886. 8:o.

Småskrifter. 24 st.

Svenska trädgårdsföreningen.

Tidskrift. Årg. 1886. St. 8:o.

Batavia. Bataviaasch Genootschap van Kunsten en Wetenschappen. Realia. D. 3. 1886. 4:o.

Berlin. K. Akademie der Wissenschaften.

Sitzungsberichte. 1886: N:o 40--53.

- Entomologischer Verein.

Berliner entomologische Zeitschrift, Bd. 30 (1886): H. 2. 8:o.

- Physikalische Gesellschaft.

Die Fortschritte der Physik. Jahrg. 35 (1879). 8:o.

Bologna. R. Accademia delle scienze dell'istituto di Bologna.

Memorie. (4) T. 6. 1884. 4:o.

Budapest. K. Ungarische geologische Anstalt.

Mittheilungen. Bd. 8: H. 4. 1887. 8:o.

Földtani Közlöny. Köt. 16: Füz. 7-12. 1886. 8:o.

Katalog der Bibliothek. Nachtrag 1. 1886. 8:o.

Delft. École polytechnique.

Annales, T. 2: Livr. 3-4, 1886, 4:o.

Firenze. R. Istituto di studi superiori pratici e di perfezionamento. Pubblicazioni. Sezione di filosofia e filologia:

Morosi, G. L'invito di Eudossia a Genserico. 1882. 8:0.

NOCENTINI, L. Il primo sinologo P. Matteo Ricci. 1882. 8:o.

SCADUTO, F. Stato e chiesa nelli scritti politici ... 1122—1397. 1882. 8:0

Glasgow. Geological society.

Transactions. Vol. 8: P. 1 (1883/1885). 8:o.

Philosophical society.

Report relative to the Exhibition of apparatus for the utilization of gas, electricity, &c. 1880, sept. 1882. 8:0.

Greifswald. K. Universität.

Akademiskt tryck 1886. 67 st.

Haag. K. Nederländska Regeringen.

Flora Batava. Afl. 275-276. Leiden. 4:o.

Liège. Société R. des sciences.

Mémoires. (2) T. 13. 1886. 8:o.

(Forts. å sid. 114.)

# Allaktit från Långbans grufvor. Af Anton Sjögren.

[Meddeladt den 9 Mars 1887.]

I ett till Geologiska Föreningen (Förh. Band VIII, sid. 473) gjordt preleminärt meddelande omförmältes att detta mineral, som 1883 fanns i Nordmarks Mossgrufva tillika med andra manganarseniater, nu äfven funnits förekomma i Collegiigrufvan vid Långban, samt att analyser på mineralet voro under arbete.

Genom Disponenten H. V. Tiberg, som först uppmärksammade mineralet, har följande detaljerade beskrifning om dess förekomst blifvit lemnad:

»Förekomstsättet i grufvan hos de till utseendet ovanliga mineral, som jag hösten 1886 observerade i det uppfordrade manganhaltiga berget och som vid analys visat sig vara allaktit och manganhaltig tungspat, har jag icke sjelf på platsen i grufvan kunnat iakttaga, men grufveförmannen Bom, hvars uppmärksamhet på sin tid fästes vid förekomsten, uppgifver att de af honom observerades på 60 meters afv. i närheten af den sköl, som i nordsydlig riktning genomskär den brunsten, som uppträder i liggandet af Kungsorts sänkning och på ett afstånd af 10 meter norr om den ort, som på 66 m. afvägning förenar nämde sänkning med Bergsråds sänkning. Bom fann här vid något tillfälle efter skjutning, qvarsittande på en horisontelt liggande släppa, en kaka af den torr lera liknande massa, antagligen aphrodit, i hvilket nämde mineral förekomma. Denna kaka hade en fots

längd, 5 tums bredd och 1 tums höjd och det lyckades honom att lösslå ett stycke af densamma. Med bergets lagring har mineralförekomsten intet sammanhang och är det tydligt, att den utgör en sekundär bildning - en gång eller sprickfyllning. De aphrodit liknande stuffer, som funnits vid brytning och ur grufvan uppkommit med den öfriga uppfordringen, höllo endast undantagsvis allaktit och deras tjocklek uppgår stundom till flere tum. De tjockaste mera bruna och fasta stufferna hålla sällan allaktit, hvaremot denna oftare förekommer i de tunna, lösa och grå. Kalkspat förekommer äfven ofta i de sist nämde. Tungspaten har ända till 10 mm. mäktighet, allaktiten 1-3 mm. I de bästa stufferna utgöres aphroditen blott af tunna hinnor, som på båda sidor omgifva mineralen och vanligen sitter tungspaten vid ena och allaktiten vid andra sidan, med kalkspat här och der emellan, stundom substituerande de öfriga mineralen. Stundom sitta kristaller af allaktit utan vidare i kalkspat.»

I de stuffer, som af Disponenten Tiberg varit stälda till mitt förfogande, hafva några fristående kristaller icke hittills funnits, enär allaktiten vid Långban sitter hopväxt med tungspat, men vid sönderslagningen af den hopväxta massa af hufvudsakligen tungspat och allaktit framträda ytor med den för allaktiten så egendomliga strieringen, beroende på mängden af vicinala ytor, som mineralet visat då fria kristaller, såsom vid Nordmarks Mossgrufva, förekommit.

För blåsrör visar mineralet samma förhållande som allaktiten från Nordmarken. Den karakteristiska färgförändringen vid dagsljus och eldsken är mineralets mest utmärkande kännetecken, hvilket isynnerhet märkbart framträder då detsamma är sammanväxt med den vid dagsljus något snarlika tungspaten, hvilken vid eldsken tydligen och lätt skiljes från den i sådan belysning rubinröda allaktiten. Glans, genomgångar och öfriga fysiska egenskaper likna det förr beskrifna mineralet från Mossgrufvan. Så har t. ex. eg. vigten visat sig vara 3,83—3,84 samt glödgningsförlusten vid stark upphettning 6,448. Motsvarande tal hos Nordmarksmineralet var 3,83—3,85 och 6,41.

I optiskt hänseende har i brist på kristalliseradt material icke annat kunnat utrönas, än att Långbans-allaktiten, likasom den från Nordmarken, är tvåaxig med negativ dubbelbrytning och liten vinkel mellan de optiska axlarne. I sammanhang härmed torde böra påpekas, att till den af Docenten HJ. SJÖGREN öfver allaktiten publicerade optiska undersökning har J. KREN-NER i Budapest gjort följande intressanta tillägg och rön: »Om axelvinklarne bestämmas direkt och ej genom indirekt metod, såsom Doc. HJ. SJÖGREN gjorde, och en platta utskäres vinkelrätt mot första midtellinien och interferensbilden betraktas i olikfärgadt homogent ljus, så är optiska axlarnes plan i blått ljus icke, såsom förhållandet är i rödt och gult ljus, parallelt med utan vinkelrätt mot symmetriplanet, d. v. s. parallelt med ortoaxeln, under det att enaxighet inträder i grönt ljus, hvilken egenskap hos allaktiten enligt Krenner förlänar mineralet ett visst intresse, då ett analogt fall hittills endast blifvit observeradt hos ett enda mineral neml. Glauberiten» 1).

På Långbans-allaktiten äro 2:ne analyser gjorda, en af mig n:o 1, och en af Dr C. H. LUNDSTRÖM, n:o II, som lemnat följande resultat:

		I.	11.	Medeltal.	Formeln fordrar
$As^2O^5$	=	29,10	28,89	29,00	28,79
MnO	=	50	[58,86]	FO	$62,_{20}$
${\rm FeO}$	=	58,64	$\begin{cases} 58,86 \\ 0,25 \end{cases}$	58,87	
CaO	=	2,01	1,53	1,77	
MgO	===	1,34	1,37	1,35	
$H^2()$	=	8,97	9,02	9,00	9,01
	1	00,06	99,92	99,99	100,00,

som leder till förhållandet mellan arseniksyra, baser och vatten = 1:7:4, med något öfverskott af baser och någon obetydlig brist på vatten. Öfverskottet torde kunna förklaras af i analysprofvet inblandad kalkspat.

Vid ofvanstående analyser har icke vattenhalten, i anseende till brist på derför behöfligt material, kunnat direkt bestämmas,

<sup>1)</sup> P. GROTH. Krystallogr. Zeitschrift, Band X, sid. 84.

utan densamma har blifvit beräknad af glödgningsförlusten med tillägg af den syreqvantitet, som uppoxideringen från MnO till Mn³O⁴ erfordrat. Gången i analys I var följande: 0,5778 grlöstes i HCl och befanns deraf 0,0111 i syra olösligt som utgjordes af inblandad tungspat, som ej kunnat fullt frånskiljas. Analysen gaf 58,64 MnO. Om  $^4/_7$  häraf eller 33,51 proc. uppoxideras till Mn³O⁴ så utgör vigttillökningen af det tillkomna syret 2,517 proc., som tillhopa med glödgningsförlusten 6,448 gör 8,965 proc.

I ofvanstående analys I har den i mineralet befintliga FeO ej blifvit skild från MnO utan det hela beräknadt såsom MnO, hvarigenom icke någon väsentlig förändring uppstår i mineralets formel då, såsom af analys II synes, qvantiteten af Fe är obetydlig. Arsenik och mangan äro i analys I bestämda på samma sätt som skedde vid Nordmarks-allaktitens analys. Mangans bestämning såsom svafvelmangan har äfven nu visat sig ega företräde framför brommetoden.

Doktor C. H. Lundström har rörande den af honom på något olika sätt verkställda analysen å allaktit från Långbanshyttan benäget meddelat följande:

»Af det glödgade mineralet uppvägdes 0.564 gr. och behandlades med salpetersyra. Det olösta, som hade en nästan svart färg, upptogs på ett vid  $+100^{\circ}$  torkadt och vägdt filter, samt vägde efter torkning 0.3459 gr. =61.33 proc. Det löstes sedan i klorvätesyra, hvarefter hvardera lösningen analyserades hvar för sig, hvarvid erhölls:

I:o. I salpetersyrelösningen:

 $As^2S^3 = 0.0074 \text{ eller } As^2O^5 = 0.0069$   $Mn^3O^4 = 0.2272 \qquad MnO = 0.2113$   $CaO = 0.0035 \qquad CaO = 0.0035$   $Mg^2O^4P^2O^3 = 0.0225 \qquad MgO = 0.0081 = 0.2298$ 

2:o. I klorvätesyrelösningen:

Olöst = 0.0100 eller Olöst = 0.0100As<sup>2</sup>S<sup>3</sup> = 0.1756 As<sup>2</sup>O<sup>5</sup> = 0.1642 ÖFVERSIGT AF K. VETENSK.-AKAD. FÖRHANDLINGAR 1887, N:o 3. 111

$$\mathrm{Mn^3O^4} = 0.1476$$
  $\mathrm{Mn^2O^3} = 0.1527$   $= 0.1372 \ \mathrm{MnO}$   
 $\mathrm{FeO} = 0.0015$   $\mathrm{FeO} = 0.0015$   
 $\mathrm{CaO} = 0.0062$   $\mathrm{CaO} = 0.0062$   $0.3346$   
 $0.5644$ 

Då af 1,1810 gr. oglödgadt mineral erhålles 1,1062 gr. glödgadt, måste 0,564 gr. glödgadt mineral härleda sig af 0,602 gr. oglödgadt (1,1062:1,1810=0,564:x=0,602). Afdrages härifrån den af tungspat hufvudsakligen bestående olösta återstoden, utgjorde således den allaktitmassa, som analyserades 0,592 gram.

Den procentiska sammansättningen blir då:

Tillsammans:

$$As^2O^5 = 28,89$$
 (syreh. = 10,03)  
 $MnO = 58,86$  ( » = 13,26)  
 $FeO = 0,25$  ( » = 0,06)  
 $CaO = 1,53$  ( » = 0,44)  
 $MgO = \frac{1,37}{90,90}$  ( » = 0,55)

Antages all mangan, som icke löstes i salpetersyra, hafva uppoxiderats under glödgningen till oxid och således upptagit 2,605 syre och detta lägges till glödgningsförlusten 6,448, blir vattenhalten = 6,448 + 2,605 = 9,053 och analysens summa = 99,95.

Antages deremot endast  ${}^4/_7$  af manganhalten hafva blifvit uppoxiderad till oxidoxidul, skulle en vigtstillökning hafva erhållits af  ${}^4/_7\frac{13,26}{3}=2,53$  och vattenhalten således 2,53+6,448=8,978 samt analysens summa =90,90+8,98=99,88.

Af manganhalten borde  ${}^4/_7$ .  ${}^2/_3$ . 58,86 uppoxideras till oxid = 22,42 funnen oxid = 23,17.»

Det är af ofvanstående försök ej osannolikt att en del af den till oxid uppoxiderade manganoxidulen icke genom glödgning återgår till oxidoxidul och att detta varit orsaken hvarför den af glödgningsförlusten beräknade vattenhalten utfallit låg. Vattenhalten i analys II är derför beräknad af medeltalet mellan här ofvan angifna 2,605 och 2,530 eller 2,568, som, tillsamman med glödgningsförlusten 6,448, gifver en vattenhalt af 9,016 eller 9,02, såsom i analysen upptages.

Den allaktiten vid Långban åtföljande tungspaten har en gråaktig färg med någon dragning i brunt, 2:ne genomgångar, visar för blåsröret stark reaktion af mangan, hvarför analys ansågs vara af intresse. Dervid smältes mineralet med kolsyrade alkalier och visade i 2:ne analyser följande sammansättning:

	I.	II.
${ m BaO \cdot SO^3}$	= 85,14	93,68
MnO . SO	3 = 2.87	$2,_{12}$
CaO	= 3,23	_
Förlust vid glödgning	g = 3,67	0,19
	94,91	95,99
Brist, möjligen alkalie	r = 5,09	4,01
	100,00	100,00.

CaO och glödgningsförlust i I antyder inblandad kalkspat; om denna fråndrages och det i analyserna erhållna beräknas på 100, utan afseende på bristen, så får man

	I.	II.
Svafvelsyrad baryt	95,51	97,59
Svafvelsyrad manganoxidul	$3,_{22}$	$2,_{21}$
Glödgningsförlust	1,27	0,20
	100,00	100,00.

öfversigt af K. vetensk.-akad. förhandlingar 1887, N:o 3. 113

Tungspaten från Långban, som i det yttre icke företer något anmärkningsvärdt, är af ett visst intresse derför, att i densamma MnO till några procent ersätter BaO, hvilket förhållande, så vidt mig är bekant, icke förr varit uppmärksammadt.

## Skänker till Vetenskaps-Akademiens Bibliothek.

(Forts. från sid. 106.)

Odessa. Société des naturalistes de la Nouvelle Russie.

SAPISKI. T. 11: B. 2. 1887. 8:o.

Section de mathématiques, T. 7. 1886. 8:0.

Ottawa. Geological survey of Canada.

Selwyn, A. R. C. Descriptive catalogue of a collection of the economic minerals of Canada... London 1886. 8:o.

Regensburg. K. Bayerische botanische Gesellchaft.

Flora. Jahrg. 69 (1886). 8:o.

Rochester, N.Y. Warner observatory.

History and work. Vol. 1 (1883-86). 1887. 8:0.

Rom. R. Accademia dei lincei.

Memorie. Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali. (4) Vol.

1. 1885. 4:o.

morali, storiche e filologiche. (4) Vol.

- R. Giardino botanico.

Index seminum anno 1882 collectorum. 8:o.

St. Petersburg. Académie Imp. des sciences.

Mémoires. (7) T. 34: N:o 7-11. 1886. 4:o.

Bulletin. T. 31: N:o 3. 1886. 4:o.

Sydney. R. Society of N. South Wales.

Journal and proceedings. Vol. 19 (1885). 8:0.

Tokio. Imp. university of Japan (Teikoku daigaku).

Calendar. 1886/87. 8:o.

Washington. Philosophical society.

Bulletin. Vol. 9 (1886). 8:o.

Würzburg. Physikalisch-medicinische Gesellschaft.

Sitzungsberichte. Jahrg. 1886. 8:o.

Utgifvare och författare.

Bibliotheca mathematica, herausg. von G. Eneström. 1886. 4:0.

Bergstrand, C. E. Landtbrukskemi för landtmannaskolor. Sthlm 1887. 16:0.

EISEN, G. Oligochætical researches. Washington 1885. 8:o.

STUXBERG, A. Faunan på och kring Novaja Semlja. Sthm 1886. 8:0.

ÅNGSTRÖM, K. Om strålande värmes diffusion från plana ytor. Ups. 1885. 8:o.

CONWENTZ, H. Die Bernsteinsfichte. Berlin 1886. 8:0.

- & Helm, C. Sull' ambra di Sicilia. Messina 1886. 8:0.

Delauney. Explication des taches du soleil. Paris 1886. 8:0.

DIMMOCK, G. Belostomidæ and some other fish-destroying Bugs. Philad. 1886. 8:o.

- Småskrifter. 3 st.

(Forts. å sid. 126.)

Öfversigt af Kongl. Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar 1887. N:o 3. Stockholm.

Bidrag till theorien för vågrörelsen i ett gasartadt medium.

(Forts. från Öfvers. af K. Vet.-Akad. Förh. 1886, N:o 10.)

Af A. V. BÄCKLUND.

[Meddeladt den 9 Mars 1887 genom D. G. LINDHAGEN.]

Något närmare skall här fullföljas den i slutet af den förra uppsatsen anmärkta öfverensstämmelsen mellan elektriska kroppar och sådana som  $\Sigma$  och L, särskildt framhållas analogierna till de elektriska induktionsfenomenen.

33. När  $\Sigma_1$  träffas af en våg från  $\Sigma_2$ , så måste, eftersom hvar väg derifrån är sammansatt af en förtunnad och en (nära på) lika mycket förtätad del, partiklarne i ∑ı:s ytlager råka i volumoscillationer, hvarvid utvidgning och sammandragning försiggå lika (n:o 29), och dessa partiklar gifva dermed upphof till liknande vågor inom  $\Sigma_1$ . Den del af en sådan väg, som kommer af utvidgningen af en partikel i ytlagret, är sammansatt af en förtätad och en lika mycket förtunnad del, med den förtätade delen gående först; den del af samma våg, som kommer af partikelns sammandragning, är analogt sammansatt, med den förtunnade delen kommande först. Enveloppen för de vågor af detta slag, som samtidigt utskickas från ytlagrets partiklar, består äfvenledes lika mycket af förtätade som förtunnade delar, och om effekten och förändringen af en dylik våg-envelopp vid dess passage öfver \(\Sigma\_1\):s inre partiklar gäller derför följande. Hvarje partikel i Zi:s inre får, när den träffas af vågen, en hastig volumoscillation. Härvid utskickar partikeln en sferisk

våg, som, i det den följer med våg-enveloppen, i ständig kontakt med den, åstadkommer för en närbelägen partikel S, i grannskapet af den väg, kontaktspartiet mellan vågorna går, antingen attraktion eller repulsion. Våg-enveloppen bibringar nämligen den andra partikeln enahanda volumoscillation som den bibragte den första, och om så den andra partikeln, S<sub>1</sub>, ligger i det nämda kontaktspartiets väg, så kommer den sferiska vågen från den första partikeln att vid  $S_1$  koincidera fullständigt med dess volumoscillation, och drager således S, tillbaka. Deremot, om kontaktspartiet mellan vågorna ej passerar öfver S, men oändligt nära vid sidan derom, så kommer den förra sferiska vågen att ofullständigt, om ens något, koincidera med  $S_1$ :s volumoscillation, och då kan repulsion uppkomma 1). Jfr n:o 16, 30. Alltså, hvarje gång en våg-envelopp passerar öfver  $S_1$ , erfar denna inverkan af en oändlighet af de partiklar inom Z1, som vågen på sin väg till  $S_1$  passerat. [Äfven afficieras  $S_1$  af det parti af Zi:s ytlager, som företrädesvis bidragit till den del af våg-enveloppen, som kommer till S<sub>1</sub>:s yta<sup>2</sup>)]. Nu veta vi, att, om b är bredden af en våg, som går fram mot  $S_1$  med hastigheten a och  $S_1$  sjelf går i motsatt riktning med hastigheten h, så behöfver vågen en tid  $=\frac{b}{a+h}$  för att passera öfver en punkt på  $S_1$ . Af denna grund kommer ock hvad af vågen som absorberas af  $S_1$  att förhålla sig till det som skulle absorberas, om  $S_1$  stode stilla, såsom a till a + h. Alltså, i föreliggande fall,  $S_1$  absorberar mera af den ena delen af våg-enveloppen än af den andra, — eftersom h förändras under våg-enveloppens passage öfver  $S_1$ , alltså h är olika för de båda delarnes passager. Våg-enveloppen kommer alltså att genom sammanträffandet med

<sup>1)</sup> Vid det tillfälle, då S<sub>1</sub> på så vis afficieras af den första partikeln, kommer denna icke att afficieras tillbaka af S<sub>1</sub>, ty en återverkan från S<sub>1</sub>:s sida kan först då uppstå, när den af S<sub>1</sub>:s volumoscillation framkallade sferiska vågen, med S<sub>1</sub> som centrum, hunnit fortplanta sig tillbaka till den första partikeln, — och skall då partikeln påverkas i lika hög grad som S<sub>1</sub> nyss, så måste den träffas af en ny sådan våg som den förra våg-enveloppen.

 $<sup>^2)</sup>$  Häraf får  $S_1$ en svängningsrörelse fram och tillbaka, medan vågen passerar. Jfr noten till nästföljande n:o.

 $\Sigma_1$ :s inre partiklar delvis lösa upp sig, så att det kommer att finnas inom  $\Sigma_1$  förtunnade och förtätade vågor som gå fria från hvarandra. Om  $\Sigma_1$ :s inre partiklars rörelse gäller det, att, emedan hvarje partikel träffas af våg-envelopper, den ena gången med en, den andra gången med en annan, motsatt, framskridningsriktning, partiklarne råka i svängningar fram och tillbaka<sup>1</sup>).

Följaktligen, de till en början sammansatta vågorna från  $\Sigma_1$ :s ytlager måste, genom sitt sammanträffande med  $\Sigma_1$ :s inre partiklar, delvis upplösa sig i två vågskaror, den ena skaran bestående af förtunnade, den andra af förtätade vågor. Genom deras sammanträffande med partiklarne i  $\Sigma_1$ :s ytlager, erhålla somliga af dessa hastiga utvidgningar, somliga andra hastiga sammandragningar, med efterföljande långsammare volumåtergång.

Häremot anser jag svara det förhållande, att genom en laddad elektrisk ledare  $\Sigma_2$  induceras elektricitet på hvarje annan ledare  $\Sigma_1$ .

34. En permanent, en längre tid på lika vis fortgående vågrörelse inom  $\Sigma_1$ , motsvarande ett elektriskt jemvigtstillstånd, förutsätter, att  $\Sigma_1$  blir utsatt för stadigvarande samma impulser utifrån. När så ej sker, måste vågrörelsen inom  $\Sigma_1$  med tiden förändras. Sålunda föras vi till det antagande, att i en ringformig ledare, i hvars närhet ej befinner sig någon annan kropp, men väl förut en må ha funnits, framgå såväl förtunnade som förtätade vågor i båda längdriktningarna.

Tänka vi på det fall, att två kroppar  $\Sigma$ ,  $\Sigma$  äro stälda i kontakt med hvarandra, och att, då de så stäldes, hvar och en genomlöptes af sammansatta vågor, eller hellre, allmännare, lika mycket af förtätade som förtunnade vågor. Om då de båda kropparne äro af olika natur, så att deras partiklar hafva olika massor, — eller olika täthet för sina ytlager, så att de absorbera olika, — så komma, för det första, partiklarne vid kontaktsstället, på grund af sina genom en våg förorsakade volumoscillationer och sin närhet till hvarandra, att sätta hvarandra

¹) Till den tillbakagåeude rörelsen bidraga också partiklar inom  $\Sigma_1$ , som af föregående våg-envelopper träffats. Se den första noten.

i rörelse  $^1$ ), och i följe häraf ryckas de loss från sitt sammanhang, från sin inbördes kontakt i de respektive ytlagren, så att de, i större eller mindre grad, förhålla sig på samma vis som de fria inre partiklarne inom kropparne. Genom de mellanrum, de nu lemna öppna mellan sig, skall åtskilligt af de inre vågorna gå oförändradt fram. Men, för det andra, på grund af den olika hastighet, kropparnes partiklar få af vågorna, eftersom den ena kroppens partiklar äro olika den andras, bör, enligt föreg. n:o, uppkomma en bestämd, olika, af kropparnes natur beroende fördelning af förtunnade och förtätade vågor inom  $\Sigma$ ,  $\Sigma$ . — Häremot synes mig svara det förhållande, att olika kroppar ensamt genom beröring med hvarandra bli elektriska.

35. Af det nu nämda följer ock hvarför, när man medelst en trådformig kropp förbinder med hvarandra två sådana kroppar som  $\Sigma_1$ ,  $\Sigma_2$  i n:0 29, af hvilka den första genomgås af förtunnade, den andra af förtätade vågor, — förtunnade och förtätade vågor framgå genom tråden, särskildt förtunnade i riktning från  $\Sigma_1$  till  $\Sigma_2$ . Vi antaga, att genom något ett arrangement vågrörelsen inom  $\Sigma_1$ ,  $\Sigma_2$  och tråden en längre tid bevaras lika. Då kommer inom tråden en sådan vågrörelse till stånd som i n:0 31 antogs finnas hos L. Tråden kallar jag numera för L. Hvad för rörelse, tyngdpunkterna för L:s partiklar få af vågorna, skall jag här söka bestämma.

Emedan hvarje en i L genom dess kontaktsställe med  $\Sigma_1$  inträdande förtunnad våg hindras af L:s väggar, af dess ytlager, att utbreda sig i rummet, kommer den att framgå genom L, tillnärmelsevis, som en plan väg. Om dess förtätning är konstant (negativ). — och så antaga vi vara fallet, — så meddelar den ingen rörelse åt tyngdpunkten för den partikel S, som

<sup>1)</sup> En våg inom Z, som träffar Z:s partiklar vid kontaktsstället, medan dessa ännu bilda ett sammanhängande ytlager, gifver dem en volumoscillation, hvaraf återigen vågor uppstå, som meddela Z':s partiklar vid samma kontaktsställe två, den förra motsatta, volumoscillationer, som försiggå tillsamman under lika tid som hvar en af de först nämda partiklarnes enklare. Till följe häraf råka Z':s nämda partiklar under nämda tid i rörelse fram och tillbaka, svängningsrörelse.

den träffar 1), utan gifver blott partikelns volum en hastig utvidgning. Åter, vid volumutvidgningen utskickar S en sferisk, sammansatt våg, i kontakt med den föregående förtunnade. Således kommer denna förtunnade våg att vid sitt framskridande genom L åtföljas af sammansatta sferiska vågor, från alla de partiklar, hvilkas volumer den utvidgar, från och med  $\Sigma_1$ :s partiklar vid kontaktsstället. Dessa sammansatta vågor anse vi hafva sin förtätning varierande efter lagen i n:o 11 eller prop. mot π i n:o 14 sid. 19 och betrakta dem i enlighet dermed som Effekten på en partikel  $S_1$  inom L af de sammansatta vågor, som, kommande från denna kropps kontaktsställen med  $\Sigma_1$  och  $\Sigma_2$ , följa de förtunnade resp. förtätade vågorna derifrån, är att bestämma efter utvecklingarna i n:o 15 och 30. Vi uppfatta kontaktsställena som ytelementer, med diametrar propornella mot  $\sqrt{\varrho_0}$ . Ett antal,  $\frac{1}{\sqrt{\varrho_0}}$ , af de sammansatta vågorna från  $\Sigma_{\mathbf{l}}$ :s kontaktsställes partiklar koincidera med  $S_{\mathbf{l}}$ :s hastigare utvidgning och meddela derför denna partikel en hastig rörelse åt  $\Sigma_1$  till (n:o 30). Äfvenledes erhåller samma partikel en likadan rörelse derför, att den vid samma tid är utanför de andra  $\frac{1}{a_0}$  vågorna. Allt detta sker under en tid  $=\frac{\varrho_0}{a}$ . Så upphäfves, under en lika kort tid, den nämda rörelsen, genom de sist nämda  $\frac{1}{\varrho_0}$  vågornas passage öfver  $S_1.$  Derefter erhåller  $S_1$  under en tid  $\theta=\frac{\sqrt{\varrho_0}}{a}$ en långsam rörelse tillbaka, åt  $\varSigma_2,$  derför att  $S_1$ nu är stadd i en långsam, uniform, volumsammandragning och befinner sig innanför samtliga de betraktade sammansatta vågorna. Vi inse på samma vis, att denna rörelse hos  $S_1$  ej kan upphäfvas af de sammansatta vågorna från ∑:s kontaktsställe, utom när · S<sub>1</sub>:s volum skulle ändras af en förtätad våg derifrån. Vågorna från partiklarne inom L förstärka samma rörelse äfven när Lär ringformig, så att man kan anse  $S_1$  omgifven lika på båda sidor af liknande partiklar.

Bortsedt från en vanlig oscillation (pendelrörelse).
 Öfvers. af K. Vet.-Akad. Förh. Årg. 44. N:o 3.

Alltså,  $S_1$  erhåller af den förtunnade vågen från  $\Sigma_1$ , som åstadkommer en hastig utvidgning af partikelns volum, först en hastig rörelse åt  $\Sigma_1$  till, under en tid prop. mot  $\frac{Q_0}{a}$ , sedermera, under en tid prop. mot  $\frac{\sqrt{Q_0}}{a}$ , en långsammare rörelse tillbaka  $^1$ ). — De förtätade vågorna från  $\Sigma_2$  hafva uppenbart en analog verkan.

Utåt L:s längdaxel ligga oändligt många partiklar  $S_1$ , på afstånd från hvarandra proportionella mot  $\varrho_0$ . Vi må nu iakttaga följande. Hvarje tvärsnitt af L är på båda sidor belagdt med partiklar  $S_1$ . När jemvigt är för handen, äro ytpartiklarne på den ena sidan i kontakt med dem på den andra. En förtunnad våg från ett håll, från  $\Sigma_1$ , kommer att endast på de ytpartiklar, som tillhöra den sida af ett tvärsnitt, hvilken vetter åt samma håll, åt  $\Sigma_1$ , verka så som ofvan angafs, ty, för det första, skola de hastiga volumutvidgningar, som vågen meddelar nämda ytpartiklar, beledsagas af volumsammandragningar för de ytpartiklar, som ligga på den andra sidan af tvärsnittet, eftersom dessa äro i kontakt med de förra, men, för det andra, skola sammandragningarna upphäfvas af vågen sjelf, enär den är förtunnad och under tiden passerar öfver beträffande partiklar 2). Analogt verkar hvar en förtätad våg från  $\Sigma_2$ . Alltså, när man delar L genom tvärsnitt, som gå på afstånd =  $\varrho_0$  från hvarandra, komma alltid två konsekutiva grupper af ytpartiklar, på ömse sidor om samma tvärsnitt, att förhålla sig så, att de partiklar, som ligga på den åt  $\Sigma_1$  vettande sidan, få för sina tyngdpunkter en och samma, ofvan i n:o 32 genom h utmärkta rörelse, på samma gång som deras volumer utföra hastiga utvidgningar, upprepade efter tider =  $\theta$ ; — den andra gruppens partiklar erhålla motsatta tyngdpunkts- och volumrörelser. Räkningen i n:o 32 står i fullkomlig öfverensstämmelse med denna uppfattning af förhållandena och blir således nu i alla detaljer fullt bindande.

<sup>1)</sup> Vi formulera närmare, approximationsvis, rörelsen så som i n:o 32 är gjordt. Rörelsens riktning få vi motsatt mot hvad i n:o 31 angifvits; detta fel hos n:o 31 har dock alls intet inflytande på hvad som sedan sagts i n:o 32.

<sup>2)</sup> Endast en volumoscillation uppkommer.

36. Såsom anmärktes i första stycket af n:o 34, en ringformig kropp L', som består af ett enda ämne, kommer, när den ej träffas af någon vågrörelse utifrån, att i båda längdriktningarna lika genomfaras af förtunnade som förtätade vågor. I öfverensstämmelse härmed komma två konsekutiva ytpartikelgrupper i L', på ömse sidor om ett tvärsnitt, på afstånd från hvarandra prop. mot  $\varrho_0$ , att vid en och samma tid besitta motsatta volumvariationer och en tid efteråt, jag antar =  $\theta$ , att hafva sinsemellan skiftat karakteren af dessa volumvariationer. Partiklarnes tyngdpunkter betraktas såsom varande i hvila; egentligen, hvarje ytpartikels rörelse är densamma vid båda dess volumvariationer.

Vi skola nu undersöka, huru en partikel  $S_2$  i L', egentligen en i dess ytlager  $^1$ ), påverkas af en ringformig kropp L, när både L och L' röra sig samt dessutom L genomfares af förtunnade och förtätade vågor så som nyss i föreg. n:o antogs.

Hastigheten, med hvilken L rör sig, kalla vi för H, hastigheten, med hvilken L' rör sig, för H'. För öfrigt behålla vi beteckningarna i n:0 32. Om hastigheterna H, H' antaga vi, att de variera så långsamt, att de kunna betraktas konstanta under den lilla tid  $\frac{R_{12}}{a}$ , som åtgår för en våg från en partikel i den ena kroppen att komma till äfven den längst aflägsna partikeln i den andra. I så fall ha vi, enligt n:0 21, för den från  $S_1$  och  $S_2$  härrörande delen af det yttre mediets hastighetsfunktion följande uttryck vid tiden t:

$$\begin{split} \frac{\mu_1}{r} + \frac{\mu_2}{r'} + \frac{1}{2} \frac{r_1^3}{r^2} & \left[ \cos rX \frac{\partial}{\partial x_1} \left( \frac{\mu_2^0}{R_{12}} \right) + \cos \ rY \frac{\partial}{\partial y_1} \left( \frac{\mu_2^0}{R_{12}} \right) + \cos \ rZ \frac{\partial}{\partial z_1} \left( \frac{\mu_2^0}{R_{12}} \right) \right] \\ + \frac{1}{2} \frac{r_2^3}{r'^2} & \left[ \cos r'X \frac{\partial}{\partial x_2} \left( \frac{\mu_1^0}{R_{21}} \right) + \cos r'Y \frac{\partial}{\partial y_2} \left( \frac{\mu_1^0}{R_{21}} \right) + \cos r'Z \frac{\partial}{\partial z_2} \left( \frac{\mu_1^0}{R_{21}} \right) \right], \end{split}$$

när r, r' utmärka afstånden från  $S_1$ :s resp.  $S_2$ :s läge vid tiden t till den punkt (x, y, z), till hvilken hastighetsfunktionens värde hänför sig.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Räkningen i n:o 32 afser endast ytpartiklarne.  $m_1$ ,  $m_2$  i n:o 32 prop.  $r_1^3:\varrho_0$  (radien till  $S_1$  satt  $= r_1$ ).

$$\mu_1 = \frac{m_1}{1 - \frac{h}{a} \cos hr}, \ \mu_2 = m_2,$$

hvarest h betecknar den hastighet,  $S_1$  har utåt L (när L är stilla) vid den tid  $t_0$ , då den våg utgick derifrån, som vid tiden t går genom (x, y, z). —  $4\pi m_1$  är  $S_1$ :s volumhastighet vid tiden  $t_0$ , —  $4\pi m_2$   $S_2$ :s volumhastighet vid en motsvarande tid.

Iakttager man, att man nu har att skrifva för dt' i n:o 32 sid. 350:

$$dt' = \frac{\left(1 + \frac{h}{a}\cos hR_{21}\right)\left(1 + \frac{H}{a}\cos HR_{21}\right)}{1 + \frac{H}{a}\cos H'R_{21}}dt$$

och i följe deraf:

$$\varepsilon_{1}-\varepsilon_{0}=\frac{1+\frac{H}{a}\cos\,HR_{21}}{1+\frac{H'}{a}\cos\,H'R_{21}}\Big(\varepsilon-\frac{h}{a}\cos\,hR_{21}(\theta-\varepsilon)\Big),$$

så finner man, så som i n:o 32, att i följd af  $S_1$ :s hastigare volumändring får  $S_2$  en rörelsemängd, hvars komponenter erhållas genom differentiation i afseende på  $x_2, y_2, z_2$  af

$$\frac{3}{2} \! \int\limits_{\varepsilon_0}^{\varepsilon_1} \! \! \frac{\mu_1^0 \, V_2}{R_{21}} - 4 \pi \varrho_0 \, \frac{m_1 m_2}{R_{21}} \frac{1 \, + \, \frac{H}{a} \cos \, H R_{21}}{1 \, + \, \frac{H'}{a} \cos \, H' R_{21}} (\theta - \varepsilon).$$

Den rörelsemängd, som  $S_2$  plötsligen får af en del af L mellan två konsekutiva tvärsnitt, från hvilkens ytlagers partiklar två vågskaror utgå, som äro af sinsemellan motsatt karakter, erhålles följaktligen genom differentiation i afseende på  $x_2, y_2, z_2$  af V:

$$V = 12\pi\varrho_0 \frac{m_1 m_2}{R_{21}} \frac{\frac{h}{a}\cos\,hR_{21}}{1 - \frac{h^2}{a^2}\cos^2\,hR_{21}} \frac{1 \, + \frac{H}{a}\cos\,HR_{21}}{1 \, + \frac{H'}{a}\cos\,H'R_{21}} \theta.$$

Tiden, som förflyter mellan det  $S_2$  träffas af två vågor från  $S_1$ :s hastigare volumändring, är

$$\frac{1+\frac{H}{a}\cos HR_{21}}{1+\frac{H'}{a}\cos H'R_{21}}\theta.$$

Till följe häraf kan det hända, att under tiden  $\theta$  för en volumvariation af  $S_2$  denna partikel träffas äfven en andra gång af vågor från nya hastiga volumändringar af den nyss betraktade delen af L:s ytlager. Men, när så ej sker, får man den rörelsemängd, som  $S_2$  erhåller under hela tiden  $\theta$  från den nämda delen af L, — hvilken vi beteckna som ett element af L, — genom differentiation af V+V:

$$V' = - \, 4\pi \varrho_0 \frac{m_1 m_2}{R_{21}} \frac{-\frac{h}{a} \cos \, h R_{21}}{1 - \frac{h^2}{a^2} \cos^2 \, h R_{21}} \frac{1 \, + \frac{H}{a} \cos \, H R_{21}}{1 \, + \frac{H'}{a} \cos \, H' R_{21}} \theta \, . \label{eq:V'}$$

I så fall blir följaktligen  $S_2$  under tiden  $\theta$  utsatt för en kraft från det nämda elementet af L med

$$\frac{dW}{dx_2}$$
,  $\frac{dW}{dy_2}$ ,  $\frac{dW}{dz_2}$ 

till komponenter, i fall

$$W = 8\pi \varrho_0 \frac{m_1 m_2}{R_{21}} \frac{h \, \cos \, h R_{21}}{a} \Big( 1 \, + \, \frac{H}{a} \cos \, H R_{21} \, - \, \frac{H'}{a} \cos \, H' R_{21} \Big)$$

tredje och högre potenser af  $\frac{h}{a}$ ,  $\frac{H}{a}$ ,  $\frac{H'}{a}$  försummade.

När H, H' äro synnerligen små i förhållande till a, blir det endast från ett jemförelsevis obetydligt antal partiklar inom L som en andra passage öfver  $S_2$  under tiden  $\theta$  af en andra våg från den hastigare volumändringen kan ifrågakomma. Derför skrifva vi

$$\frac{d\overline{W}}{dx_2}$$
,  $\frac{d\overline{W}}{dy_2}$ ,  $\frac{dW}{dz_2}$ 

som komponenter af den kraft, hvilken hela den slutna ledaren L utöfvar på  $S_2$ , då

$$\begin{split} \overline{W} &= 8\pi \varrho_0 \frac{m_2}{a} \sum \frac{m_1 h}{R_{21}} \cos \, h R_{21} \bigg( 1 + \frac{H}{a} \cos \, H R_{21} - \frac{H'}{a} \cos \, H' R_{21} \bigg), \\ \mathrm{d. \ v. \ s.} \end{split}$$

$$\overline{W} = 4\sqrt{2\pi\varrho_0} \frac{m_2 i}{a} \int (H\cos\,HR - H'\,\cos\,H'R)\,\cos\,R\,ds\,rac{ds}{R},$$

124 BÄCKLUND, VÅGRÖRELSEN I ETT GASARTADT MEDIUM.

när integrationen utföres öfver L:s längdaxel i samma riktning som h har, d. ä. i den riktning, hvari den förtunnade vågen skrider fram, samt

 $\sqrt{2\pi\varrho_0}m_1\frac{h}{a}=ids.$ 

Denna krafts rätvinkliga komponent utåt L' bringar  $S_2$  i rörelse. Vi sluta af de olika tecknen för V och V' och dessa funktioners betydelse, att den rörelse, som  $S_2$  erhåller af ett element af L, är sammansatt af en hastig rörelse åt ett håll och en långsammare åt det motsatta. Ensamt häraf följer, genom en räkning, så utförd som den i n:o 32, att L' nu kommer att så förhålla sig till sådana ringformiga kroppar som L som om inom dess delar vissa elektriska strömningar vore för handen. Ock måste, enligt n:o 33, af partiklarne  $S_2$ :s rörelse en ny sönderdelning af vågor inom L' nppstå. — Häremot synes mig svara det förhållande, att en elektrisk strömning induceras i en ledare, när denna föres mot en gifven elektrisk ström.

Väsendtligt för det föregående är det i n:o 28 gjorda antagandet, att kropparne  $\Sigma$ , L äro sammansatta af partiklar Saf den i n:o 26 definierade karakteren, förutom tydligen hvad som från början varit faststäldt för den yttre gasen, att dess täthet skall vara oändligt liten och, hvad som sedan (i n:o 26) tillades, att den hastighet, med hvilken en vågrörelse derinom fortplantas, skall vara oändtligt stor som inversa värdet för qvadratroten ur tätheten. Men då vi så funnit om två kroppar  $\Sigma_1$  och  $\Sigma_2$ , af hvilka den ena har sin inre gas förtunnad, enär förtunnade vågor gå fram derinom, den andra sin förtätad, enär förtätade vågor genomfara den, att de förhålla sig gentemot hvarandra som kroppar, laddade med elektricitet af olika slag, så, om vi derför betecknade dem som elektriska, vore detta ock i öfverensstämmelse med den af Edlund fattade, i hans Théorie des phénomènes électriques (K. Sv. Vet.-Akad. Handlingar, Bd 12, N:0 8) utförligt utvecklade föreställningen om elektriciteÖFVERSIGT AF K. VETENSK.-AKAD. FÖRHANDLINGAR 1887, N:o 3. 125

tens natur. Enligt EDLUND är nämligen en kropp positivt elektrisk, när den har ett öfverskott af ether, m. a. o. har sin ether förtätad, — ethern, det omgifvande och i kropparne inträngande mediet, — negativt elektrisk, när dess ethermassa minskats, m. a. o. när den fått sin ether förtunnad.

#### Rättelser.

Öfvers. 1886 N:o 1 sid 22. Noten å denna sida bör bortfalla, ty ändringen af  $m_2$  behöfver ej börja omedelbart efter det att vågen från  $S_1$  lemnat  $S_2$ .

Öfvers. 1886 N:o 10:

#### Skänker till Vetenskaps-Akademiens Bibliothek.

(Forts. fr. sid. 114.)

#### Utgifvare och författare.

DÖLLEN, W. Stern-Ephemeriden auf das Jahr 1887... S:t Petersb. 1886. 8:o.

NEWTON, A. Ornithology. Lond. 1884. 4:o.

PLANTAMOUR, PH. Des mouvements périodiques du sol. Année 8 (1885/86). Genève. 8:0.

Sasse, E. Die Erhaltung der Empfindungs-Energie. Berl. 1887. 8:o.

— Das Zahlengesetz in der Völker-Reizbarkeit, 1. Brandenb. 1877. 8:o. Sundman, G. & Reuter, O. M. Finlands fiskar. H. 7. Hfors 1886. Tvfol. Weihrauch, K. Über die Zunahme der Schwere beim Eindringen in das Erdinnere, München. 8:o.

— Über die dynamischen Centra des Rotations-Ellipsoids, mit Anwendung auf die Erde. Moskwa 1886. 8:o.

Öfversigt af Kongl. Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar. 1887. N:o 3. Stockholm.

Om rötternas antal till kongruenser af andra graden.

# Af ALEXANDER BERGER.

[Meddeladt den 9 Mars 1887 genom G. MITTAG-LEFFLER.]

Den allmänna formen för en kongruens af andra graden med en obekant y är

$$(1) ay^2 + by + c \equiv 0, \text{ mod. } m,$$

der a, b, c, m äro hela tal, och der a ej är delbart med m. Vi antaga äfven, att a och m äro positiva, samt att diskriminanten

$$(2) D = b^2 - 4ac$$

ej är noll eller ett positivt qvadrattal. Om vi förlänga kongruensen (1) med 4a, hvilket är tillåtet, alldenstund a ej är noll, så erhålles, om vi sätta am = n,

(3) 
$$(2ay + b)^2 \equiv D, \text{ mod. } 4n,$$

der n är ett helt positivt tal; införa vi nu i stället för y en ny obekant x, förenad med y medelst relationen

$$2ay + b = x,$$

så erhålla vi

$$(4) x^2 \equiv D, \text{ mod. } 4n,$$

der D är ett helt tal, som enligt eqv. (2) uppfyller något af vilkoren

$$(5) D \equiv 0, \text{ mod. } 4; \quad D \equiv 1, \text{ mod. } 4,$$

men som ej är noll eller ett positivt qvadrattal, och der n är

ett helt positivt tal. Sådana tal D, som uppfylla dessa vilkor, kalla vi i det följande diskriminanter eller diskriminanttal.

Kongruensen (4) är ett specielt fall af kongruensen

(6) 
$$x^2 \equiv D, \mod s,$$

der s är ett helt positivt tal hvilket som hälst. Vi beteckna med  $\psi(D,s)$ 

antalet af kongruensens (6) rötter, och funktionen  $\psi(D,s)$  har då följande egenskap:

(7) 
$$\psi(D, s_1 s_2 s_3 \dots) = \psi(D, s_1) \cdot \psi(D, s_2) \cdot \psi(D, s_3) \dots,$$
  
om  $s_1, s_2, s_3, \dots$  äro relativa primtal.

#### § 1.

Med användning af eqv. (7) skola vi härleda ett uttryck för funktionen  $\psi(D,4n)$  under antagande, att D och n äro relativa primtal. Vi sätta för den skull n under formen

(8) 
$$n = 2^{\nu_0} p_1^{\nu_1} p_2^{\nu_2} \dots p_n^{\nu_n},$$

der  $p_1, p_2, \dots p_{\mu}$  äro de positiva udda primtal, som gå upp i n, och i hvilken formel alltså

(9) 
$$v_0 \ge 0, v_1 \ge 1, v_2 \ge 1, \dots v_{\mu} \ge 1.$$

Om vi använda eqv. (7), så erhålla vi

$$(10)\,\psi(D,4n) = \psi(D,2^{\nu_0+2}p_1^{\nu_1}...p_{\mu}^{\nu_{\mu}}) = \psi(D,2^{\nu_0+2}) \prod_{t=1}^{t=\mu} \psi(D,p_t^{\nu_t}).$$

Emedan D satisfierar någon af kongruenserna (5), så gälla följande formler  $^{1}$ ).

(11) 
$$\psi(D, 1) = 1$$
,  $\psi(D, 2) = 1$ ,  $\psi(D, 4) = 2$  för hvarje  $D$ ,

(12) 
$$\psi(D, 2^{\nu+2}) = 2 \left\{ 1 + \left( \frac{D}{2} \right) \right\}, \text{ om } \nu \ge 1 \text{ och } D \equiv 1, \text{ mod. } 4,$$

(13) 
$$\psi(D, p^{\nu}) = 1 + \left(\frac{D}{p}\right)$$
, om  $\nu \ge 1$ ,  $p$  udda primtal, och  $D$  ej  $\equiv 0$ , mod.  $p$ .

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Se Vorlesungen über Zahlentheorie von P. G. Lejeune-Dirichlet, Dritte Auflage, pag. 81—85.

Emedan D och n äro relativa primtal, så är ej D delbart med  $p_t$ , och emedan  $\nu_t \ge 1$  för  $t = 1, 2, 3, \ldots \mu$ , så erhålles enligt eqv. (13)

(14) 
$$\psi(D, p_t^{\nu_t}) = 1 + \left(\frac{D}{p_t}\right),$$

och af eqv. (10) och (14) erhålles

(15) 
$$\psi(D,4n) = \psi(D,2^{\nu_0+2}) \prod_{t=1}^{t=\mu} \left\{ 1 + \left( \frac{D}{p_t} \right) \right\}.$$

Om nu n är ett udda tal, så är  $\nu_0=0$ , och af eqv. (15) och (11) erhålles

(16) 
$$\psi(D, 4n) = 2 \prod_{t=1}^{t=\mu} \left\{ 1 + \left( \frac{D}{p_t} \right) \right\}.$$

Är åter n ett jämt tal, så är  $\nu_0 \ge 1$ , och af eqv. (15) och (12) erhålles

(17) 
$$\psi(D, 4n) = 2 \left\{ 1 + \left( \frac{D}{2} \right) \right\} \prod_{t=1}^{t=\mu} \left\{ 1 + \left( \frac{D}{p_t} \right) \right\}.$$

Eqv. (16) och (17) kunna förenas i en formel:

(18) 
$$\psi(D,4n) = 2\prod_{p} \left\{ 1 + \left( \frac{D}{p} \right) \right\},$$

der p genomlöper alla positiva primtal (jämna och udda), som gå upp i n. Om vi multiplicera tillsammans faktorerna i högra membrum af eqv. (18), så finna vi

(19) 
$$\psi(D, 4n) = 2\sum_{\delta} \left(\frac{D}{\delta}\right),$$

der  $\delta$  genomlöper alla positiva divisorer till n, som ej äro delbara med någon annan qvadrat än med enheten. Om vi nu definiera en numerisk funktion  $\zeta_n$  så, att vi sätta

(20) 
$$\zeta_n = 0 \text{ eller } \zeta_n = 1,$$

allteftersom n är delbart eller icke delbart med någon qvadrat, som är större än enheten, så kan eqv. (19) sättas under formen

(21) 
$$\psi(D,4n) = 2\sum_{i} \left(\frac{D}{d}\right) \zeta_{d},$$

der d genomlöper talets n alla positiva divisorer.

Emedan D och n äro relativa primtal, så är symbolen  $\left(\frac{D}{n}\right)$  lika med 1 eller — 1. Om vi först antaga

$$\left(\frac{D}{n}\right) = 1,$$

så erhålles af eqv. (21)

(23) 
$$\psi(D,4n) = 2\left(\frac{D}{n}\right)\sum_{d}\left(\frac{D}{d}\right)\zeta_{d};$$

är åter

$$\left(\frac{D}{n}\right) = -1,$$

så måste det finnas åtminstone en primfaktor p till n, sådan att

$$\left(\frac{D}{p}\right) = -1,$$

och alltså erhålles i detta fall af eqv. (18)

$$\psi(D,4n)=0,$$

och således enligt eqv. (21)

(26) 
$$\sum_{i} \left(\frac{D}{d}\right) \zeta_d = 0,$$

cch följaktligen gäller eqv. (23) äfven i detta fall. Om vi nu med  $d_1$  förstå den komplementära divisorn till d, så att

$$dd_1 = n$$
,

så erhålles af eqv. (23)

(27) 
$$\psi(D,4n) = 2\sum_{dd_1=n} \left(\frac{D}{dd_1}\right) \left(\frac{D}{d}\right) \zeta_d = 2\sum_{dd_1=n} \left(\frac{D}{d}\right)^2 \left(\frac{D}{d_1}\right) \zeta_d;$$

emedan D och d tydligen äro relativa primtal, så är

$$\left(\frac{D}{d}\right)^2 = 1,$$

och vi erhålla

(28) 
$$\psi(D, 4n) = 2 \sum_{dd_1=n} \left(\frac{D}{d_1}\right) \zeta_d = 2 \sum_{dd_1=n} \left(\frac{D}{d}\right) \zeta_{d_1}.$$

Formlerna (21) och (28) sammanföra vi i följande teorem:

öfversigt af k. vetensk.-akad. förhandlingar 1887, N:o 3. 131

Teorem I. Om D är en diskriminant, och n ett helt positivt tal, som är relativt prim till D, så är

$$\psi(D,4n) = 2\sum_{dd_1=n} \left(\frac{D}{d}\right) \zeta_d = 2\sum_{dd_1=n} \left(\frac{D}{d}\right) \zeta_{d_1},$$

der vid båda summationerna d genomlöper alla positiva divisorer till n, och der  $d_1$  betyder den komplementära divisorn till d.

Det nu bevisade teoremet gäller i allmänhet ej, om D och n ha någon gemensam divisor; ty sätta vi t. ex.

$$D = 5h^2, n = h^2$$

der h > 1, så finna vi att kongruensens

$$x^2 \equiv 5h^2$$
, mod.  $4h^2$ 

rötter äro

$$h, 3h, 5h, \ldots (4h-1)h,$$

och alltså är

$$\psi(5h^2, 4h^2) = 2h,$$

under det att

$$2\sum_{dd_1=h^2} \left(\frac{5h^2}{d}\right) \zeta_d = 2; \quad 2\sum_{dd_1=h^2} \left(\frac{5h^2}{d}\right) \zeta_{d_1} = 0.$$

§ 2.

Vi skola nu med \( \Delta\) beteckna en fundamentaldiskriminant, hvarmed Prof. KRONECKER i sina föreläsningar öfver talteori förstår hvarje helt tal, som ej är ett positivt qvadrattal, och som är af någon af följande tre former:

$$(29) \Delta = P, ext{ der } P \equiv 1, ext{ mod. } 4,$$

$$(30) \Delta = 4P, \text{ der } P \equiv -1, \text{ mod. } 4,$$

der P är ett helt tal, som ej är delbart med någon annan qvadrat än enheten. Vi skola nu härleda ett uttryck för funktionen  $\psi(A, 4n)$ , men antaga nu, att n är ett helt positivt tal, hvilket som hälst, och att n således kan ha gemensamma divisorer med  $\Delta$ . Vi sätta, såsom förut, n under formen

(32) 
$$n = 2^{\nu_0} p_1^{\nu_1} p_2^{\nu_2} \dots p_u^{\nu_{\mu}},$$

der  $p_1, p_2, \ldots p_{\mu}$  äre udda positiva primtal, och der

(33) 
$$v_0 \ge 0, \ v_1 \ge 1, \ v_2 \ge 1, \dots v_{\mu} \ge 1,$$
 och vi erhålla då

(34) 
$$\psi(\varDelta, 4n) = \psi(\varDelta, 2^{\nu_0 + 2}) \prod_{t=1}^{t=u} \psi(\varDelta, p_t^{\nu_t}).$$

Emedan eqv. (11) gälla för hvarje diskriminant, så är (35)  $\psi(\varDelta,1)=1,\;\psi(\varDelta,2)=1,\;\psi(\varDelta,4)=2$  för hvarje  $\varDelta;$  vidare är för hvarje  $\varDelta$ 

(36) 
$$\psi(\Delta, 8) = 2 \left\{ 1 + \left( \frac{\Delta}{2} \right) \right\},$$

ty enligt eqv. (12) gäller denna formel för  $\Delta \equiv 1$ , mod. 4; och om  $\Delta \equiv 0$ , mod. 4, så finna vi lätt, att kongruensen

$$x^2 \equiv \mathcal{A}$$
, mod. 8

har två rötter, hvarföre eqv. (36) gäller äfven då. För  $\nu \geq 2$  är

(37) 
$$\psi(\varDelta, 2^{\nu+2}) = \begin{cases} 2\left\{1 + \left(\frac{\varDelta}{2}\right)\right\}, \text{ om } \varDelta \equiv 1, \text{ mod. } 4, \\ 0, \text{ om } \varDelta \equiv 0, \text{ mod. } 4, \end{cases}$$

ty den första af dessa formler erhålles af eqv. (12); och om  $\Delta \equiv 0$ , mod. 4, så måste enligt eqv. (30) och (31)  $\Delta$  vara af någon af formerna

 $\Delta \equiv 12$ , mod. 16;  $\Delta \equiv 8$ , mod. 16,

och i båda fallen är tydligen för  $\nu \geq 2$  kongruensen

$$x^2 \equiv \mathcal{A}$$
, mod.  $2^{\nu+2}$ 

omöjlig, hvarmed den andra af formlerna (37) är bevisad. Vi kunna nu förena eqv. (36) och (37) i en enda formel:

(38) 
$$\psi(\Delta, 2^{\nu+2}) = 2 \left\{ \left( \frac{\Delta}{2^{\nu-1}} \right) + \left( \frac{\Delta}{2^{\nu}} \right) \right\},$$

hvilken gäller för hvarje  $\Delta$  och för  $\nu \geq 1$ .

Om p är ett positivt udda primtal, så har kongruensen

 $x^2 \equiv A$ , mod. p

två rötter, en rot eller ingen rot, allteftersom

$$\left(\frac{\mathcal{A}}{p}\right) = 1, \ \left(\frac{\mathcal{A}}{p}\right) = 0, \ \left(\frac{\mathcal{A}}{p}\right) = -1,$$

öfversigt af k. vetensk.-akad. förhandlingar 1887, N:o 3. 133

och alltså är

(39) 
$$\psi(\Delta, p) = 1 + \left(\frac{\Delta}{p}\right).$$

Om  $\nu \ge 2$ , så är

(40) 
$$\psi(\varDelta,p^{\nu}) = \begin{cases} 1 + \left(\frac{\varDelta}{p}\right), \text{ om } \varDelta \text{ ej är delbart med } p, \\ 0, \text{ om } \varDelta \text{ är delbart med } p, \end{cases}$$

ty den första af dessa formler följer af eqv. (13), och den andra formelns riktighet inses deraf, att kongruensen

$$x^2 \equiv \mathcal{A}, \mod p^{\nu},$$

der  $\Delta \equiv 0$ , mod. p, samt  $\nu \geq 2$ , är omöjlig på den grund, att  $\Delta$ , som är en fundamentaldiskriminant, ej kan vara delbar med  $p^2$ . Vi förena nu formlerna (39) och (40) i en enda:

(41) 
$$\psi(\Delta, p^{\nu}) = \left(\frac{\Delta}{p^{\nu-1}}\right) + \left(\frac{\Delta}{p^{\nu}}\right),$$

hvilken gäller för hvarje  $\Delta$  och för  $\nu \ge 1$ .

Vi återgå nu till eqv. (32), (33), (34) och skilja följande två fall:

1:0) Om n är udda, så är  $\nu_0 = 0$ , och alltså

$$n = p_1^{\nu_1} p_2^{\nu_2} \dots p_u^{\nu_{\mu}},$$

der

$$\nu_1 > 1, \ \nu_2 > 1, \dots \nu_u \ge 1,$$

och vi erhålla af eqv. (34)

(42) 
$$\psi(\Delta, 4n) = \psi(\Delta, 4) \prod_{t=1}^{t=\mu} \psi(\Delta, p_t^{\nu_t}),$$

och alltså enligt eqv. (35) och (41)

(43) 
$$\psi(\Delta, 4n) = 2 \prod_{t=1}^{t=\mu} \left\{ \left( \frac{\Delta}{p_t^{\nu_t - 1}} \right) + \left( \frac{\Delta}{p_t^{\nu_t}} \right) \right\}.$$

2:0) Om n är jämt, och alltså  $\nu_0 \ge 1$ , så är

$$n = 2^{\nu_0} p_1^{\nu_1} p_2^{\nu_2} \dots p_{\mu}^{\nu_{\mu}},$$

der

$$\nu_0 \ge 1, \ \nu_1 \ge 1, \dots \nu_{\mu} \ge 1,$$

och af eqv. (34), (38), (41) följer

$$(44) \quad \psi(\boldsymbol{\Lambda}, 4n) = 2 \left\{ \left( \frac{\boldsymbol{\Lambda}}{2^{\nu_0 - 1}} \right) + \left( \frac{\boldsymbol{\Lambda}}{2^{\nu_0}} \right) \right\} \prod_{t=1}^{t=\mu} \left\{ \left( \frac{\boldsymbol{\Lambda}}{p_t^{\nu_t - 1}} \right) + \left( \frac{\boldsymbol{\Lambda}}{p_i^{\nu_t}} \right) \right\}.$$

Formlerna (43) och (44) kunna förenas i en enda på följande sätt. Vi sätta, vare sig att n är udda eller jämt, n under formen

(45) 
$$n = p_1^{\nu_1} p_2^{\nu_2} \dots p_u^{\nu_{\mu}},$$

der  $p_1, p_2, \dots p_{\mu}$  äre alla positiva primtal (udda eller jämna), som gå upp i n, och der

$$\nu_1 \geq 1, \ \nu_2 \geq 1, \ldots \nu_{\mu} \geq 1,$$

och vi erhålla då tydligen af eqv. (43) och (44) formeln

(46) 
$$\psi(A, 4n) = 2 \prod_{t=1}^{t=\mu} \left\{ \left( \frac{A}{p_t^{\nu_t - 1}} \right) + \left( \frac{A}{p_t^{\nu_t}} \right) \right\},$$

hvilken gäller för hvarje  $\Delta$  och hvarje helt positivt n. Om vi multiplicera tillsammans faktorerna i högra membrum af eqv. (46), så finna vi

(47) 
$$\psi(A, 4n) = 2\sum_{d} \left(\frac{A}{d}\right),$$

der d genomlöper alla positiva divisorer till n, som äro multipler af

$$p_1^{\nu_1-1}p_2^{\nu_2-1}\dots p_{\mu}^{\nu_{\mu}-1};$$

om vi då, såsom förut, med  $d_1$  förstå den komplementära divisorn till d, så att

$$d_1 = \frac{n}{d},$$

så genomlöper  $d_1$  alla sådana divisorer och blott sådana divisorer till n, som ej äro delbara med några andra qvadrattal än med enheten. Vi erhålla alltså af eqv. (47)

(48) 
$$\psi(\Delta, 4n) = 2 \sum_{dd=n} \left( \frac{\Delta}{d} \right) \zeta_{d_1},$$

hvarmed följande teorem är bevisadt:

Teorem II. Om  $\mathcal{A}$  är en fundamentaldiskriminant, och n ett helt positivt tal, hvilket som hälst, så är

ÖFVERSIGT AF K. VETENSK.-AKAD. FÖRHANDLINGAR 1887, N:0 3. 135

$$\psi(A, 4n) = 2 \sum_{dd_1=n} \left(\frac{A}{d}\right) \zeta_{d_1},$$

der vid summationen d genomlöper alla positiva divisorer till n, och der  $d_1$  betecknar den komplementära divisorn till d.

Om n är relativt prim till  $\mathcal{A}$ , så är enligt teorem I

(49) 
$$\sum_{dd_1=n} \left(\frac{\mathcal{A}}{d}\right) \zeta_{d_1} = \sum_{dd_1=n} \left(\frac{\mathcal{A}}{d}\right) \zeta_d ,$$

men denna formel gäller i allmänhet icke, om  $\mathcal{I}$  och n ha någon gemensam divisor; om vi t. ex. sätta

$$A = -4, \quad n = 20,$$

så är

$$\sum_{dd_1=20} \left( \frac{-4}{d} \right) \zeta_{d_1} = \zeta_{20} + \zeta_4 = 0,$$

men

$$\sum_{dd_1=20} \left( \frac{-4}{d} \right) \zeta_d = \zeta_1 + \zeta_5 = 2.$$

§ 3.

Om vi med g(m) beteckna en funktion, som för alla hela positiva värden på m och n uppfyller vilkoren

(50) 
$$g(m)g(n) = g(mn), g(1) = 1,$$

så gäller formeln

(51) 
$$\sum_{n=1}^{\infty} g(n) = \prod_{p} \frac{1}{1 - g(p)},$$

der p genomlöper alla positiva primtal. Vi definiera nu för alla hela positiva värden på n en funktion  $\varepsilon_n$  så, att vi sätta

$$(52) \varepsilon_n == 0,$$

om n är delbart med någon qvadrat, som är större än 1, men om n ej är delbart med någon sådan qvadrat, sätta vi

(53) 
$$\varepsilon_n = 1 \text{ eller } \varepsilon_n = -1,$$

allteftersom n är sammansatt af ett jämt eller af ett udda antal Öfversigt af K. Vet.-Akad. Förh. Årg. 44. N:o 3. primfaktorer. Äfven definiera vi för alla hela positiva värden på n en funktion  $\eta_n$  så, att vi sätta

$$(54) \eta_n = 0,$$

om n ej är ett qvadrattal, men

(55) 
$$\eta_n = \varepsilon_{\sqrt{n}},$$

om n är ett qvadrattal.

Af funktionernas  $\varepsilon_n$ ,  $\eta_n$ ,  $\zeta_n$  definitioner och af funktionens g(n) medelst likheten (50) uttryckta egenskap erhållas omedelbart formlerna

(56) 
$$\sum_{n=0}^{\infty} \varepsilon_n g(n) = \prod_{p} (1 - g(p)),$$

(57) 
$$\sum_{n=1}^{n=\infty} \eta_n g(n) = \sum_{n=1}^{n=\infty} \eta_{n^2} g(n^2) = \sum_{n=1}^{n=\infty} \varepsilon_n g(n)^2 = \prod_p (1 - g(p)^2),$$

(58) 
$$\sum_{n=1}^{\infty} \zeta_n g(n) = \prod_{p} (1 + g(p)),$$

der vid produkterna p genomlöper alla positiva primtal. Om vi i eqv. (51) ersätta g(n) med  $g(n)^2$ , så finna vi

(59) 
$$\sum_{n=1}^{\infty} g(n)^2 = \prod_{p} \frac{1}{1 - g(p)^2},$$

och af eqv. (51), (56), (57), (58), (59) erhålla vi formlerna

(60) 
$$\sum_{n=1}^{n=\infty} g(n) \cdot \sum_{n=1}^{n=\infty} \varepsilon_n g(n) = 1,$$

(61) 
$$\sum_{n=-\infty}^{\infty} g(n)^2 \cdot \sum_{n=-\infty}^{\infty} \eta_n g(n) = 1,$$

(62) 
$$\sum_{n=1}^{n=\infty} g(n)^2 \cdot \sum_{n=1}^{n=\infty} \zeta_n g(n) = \sum_{n=1}^{n=\infty} g(n).$$

Af eqv. (61) och (62) erhålles

öfversigt af K. vetensk.-akad. förhandlingar 1887, N:o 3. 137

(63) 
$$\sum_{n=1}^{n=\infty} \zeta_n g(n) = \sum_{n=1}^{n=\infty} g(n) \cdot \sum_{n=1}^{n=\infty} \eta_n g(n),$$

och således, om vi multiplicera tillsammans serierna i högra membrum,

(64) 
$$\sum_{n=1}^{\infty} \zeta_n g(n) = \sum_{n=1}^{\infty} g(n) \sum_{dd_1 = n} \eta_{d};$$

sätta vi här koefficienterna för g(k) i båda membra lika med hvarandra, så erhålla vi formeln

$$\zeta_k = \sum_{dd_1 = k} \eta_d.$$

Om vi nu i eqv. (51) ersätta g(n) med  $\left(\frac{D^2}{n}\right)g(n)$ , hvilken funktion tydligen uppfyller vilkoren (50), så finna vi

(66) 
$$\sum_{n=1}^{\infty} \left( \frac{D^2}{n} \right) g(n) = \prod_{p} \frac{1}{1 - \left( \frac{D^2}{p} \right) g(p)},$$

der p genomlöper alla positiva primtal. Beteckna vi med  $p_0$  alla positiva primtal, som gå upp i D, och med  $p_1$  alla positiva primtal, som ej gå upp i D, så är

$$\left(\frac{D^2}{p_0}\right) = 0, \ \left(\frac{D^2}{p_1}\right) = 1,$$

och vi erhålla alltså af eqv. (66)

(67) 
$$\sum_{n=1}^{n=\infty} \left( \frac{D^2}{n} \right) g(n) = \prod_{p_1} \frac{1}{1 - g(p_1)} = \prod_{p_0} (1 - g(p_0)) \cdot \prod_{p} \frac{1}{1 - g(p)},$$

och alltså enligt eqv. (51)

(68) 
$$\sum_{n=1}^{\infty} \left( \frac{D^2}{n} \right) g(n) = \prod_{p_0} (1 - g(p_0)) \sum_{n=1}^{\infty} g(n).$$

## § 4.

Vi skola nu använda teorem I till transformation af serien

(69) 
$$S = \sum_{n} \psi(D, 4n) g(n),$$

der D är en diskriminant hvilken som hälst och g(n) en funktion, som uppfyller vilkoren (50), och der n vid summationen genomlöper alla hela positiva tal, som äro relativa primtal till D. Emedan symbolen

$$\left(\frac{D^2}{n}\right)$$

är lika med 1 eller 0, allteftersom n är relativt prim till D eller ej, så kunna vi sätta eqv. (69) under formen

(70) 
$$S = \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{D^2}{n}\right) \psi(D, 4n) g(n).$$

Om symbolen  $\left(\frac{D}{n}\right)$  är 0 eller 1, så är tydligen

(71) 
$$\left(\frac{D^2}{n}\right)\psi(D,4n) = \left(\frac{D}{n}\right)\psi(D,4n).$$

Är åter  $\left(\frac{D}{n}\right)$  lika med — 1, så gäller denna likhet på grund af eqv. (25). Eqv. (71) gäller alltså för alla positiva värden på n, och vi erhålla således af eqv. (70)

(72) 
$$S = \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{D}{n}\right) \psi(D, 4n) g(n).$$

Om vi förlänga eqv. (21), som gäller för alla positiva tal n, som äro relativa primtal till D, med  $\left(\frac{D}{n}\right)$ , så erhålles eqvationen

(73) 
$$\left(\frac{D}{n}\right)\psi(D,4n) = 2\sum_{d,l=n} \left(\frac{D^2}{d}\right) \left(\frac{D}{d_1}\right) \xi_d,$$

ÖFVERSIGT AF K. VETENSK.-AKAD. FÖRHANDLINGAR 1887, N:o 3. 139

hvilken gäller för alla positiva värden på n, och af eqv. (72) och (73) erhålles

(74) 
$$S = 2 \sum_{n=1}^{\infty} g(n) \sum_{dd=n} \left( \frac{D^2}{d} \right) \left( \frac{D}{d_1} \right) \zeta_d.$$

hvaraf följer

(75) 
$$S = 2 \sum_{n=1}^{\infty} \left( \frac{D^2}{n} \right) \zeta_n g(n) \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \left( \frac{D}{n} \right) g(n).$$

Om vi i eqv. (62) ersätta g(n) med  $\left(\frac{D^2}{n}\right)g(n)$ , så erhålles

(76) 
$$\sum_{n=1}^{\infty} \left( \frac{D^2}{n} \right) g(n)^2 \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \left( \frac{D^2}{n} \right) \zeta_n g(n) = \sum_{n=1}^{\infty} \left( \frac{D^2}{n} \right) g(n),$$

och af eqv. (70), (75), (76) erhålla vi den DIRICHLET'ska transformationsformeln

(77) 
$$\sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{D^{2}}{n}\right) \psi(D, 4n) g(n) = 2 \frac{\sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{D^{2}}{n}\right) g(n) \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{D}{n}\right) g(n)}{\sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{D^{2}}{n}\right) g(n)^{2}}$$

Vi antaga nu, att // är en fundamentaldiskriminant, och vi skola på samma sätt transformera serien

(78) 
$$S_1 = \sum_{n=1}^{\infty} \psi(A, 4n) g(n).$$

Om vi använda eqv. (48), som gäller för alla hela positiva värden på n, på eqv. (78), så finna vi

(79) 
$$S_1 = 2\sum_{n=1}^{n=\infty} g(n) \sum_{dd_1=n} \left(\frac{J}{d}\right) \zeta_{d_1}$$

och alltså

(80) 
$$S_1 = 2\sum_{n=1}^{n=\infty} \left(\frac{A}{n}\right) g(n) \cdot \sum_{n=1}^{n=\infty} \zeta_n g(n),$$

och af eqv. (78), (62), (80) följer

(81) 
$$\sum_{n=1}^{\infty} \psi(J, 4n) g(n) = 2^{\sum_{n=1}^{\infty} g(n)} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \left( \frac{J}{n} | g(n) - \sum_{n=1}^{\infty} g(n)^{2} \right)^{2}$$

Vi sammanföra nu formlerna (77), (81) i följande teorem: Teorem III. Om D är en diskriminant, hvilken som hälst, och  $\Delta$  en fundamentaldiskriminant, och om vidare g(m) är en funktion, som för alla hela positiva värden på m och n uppfyller vilkoren

$$g(m)g(n) = g(mn), g(1) = 1,$$

så är

$$\sum_{n=1}^{n=\infty} \left(\frac{D^2}{n}\right) \psi(D, 4n) g(n) = 2^{\sum_{n=1}^{n=\infty} \left(\frac{D^2}{n}\right) g(n)} \cdot \sum_{n=1}^{n=\infty} \left(\frac{D}{n}\right) g(n)$$

samt

$$\sum_{n=1}^{n=\infty} \psi(J, 4n) g(n) = 2^{\sum_{n=1}^{n=\infty} g(n)} \cdot \sum_{n=1}^{n=\infty} \left( \frac{J}{n} \right) g(n) ,$$

om blott de här förekommande serierna obetingadt konvergera.

Vi skola med användning af detta teorem bestämma funktionernas

$$\left(\frac{D^2}{n}\right)\psi(D,4n), \ \psi(J,4n)$$

medelvärden för alla hela positiva värden på n. Vi använda för den skull följande formel, som Professor KRONECKER bevisar i sina föreläsningar öfver talteori:

(82) 
$$\lim_{n = \infty} \frac{c_1 + c_2 + c_3 + \dots + c_n}{n} = \lim_{n = \infty} w \sum_{n=1}^{n=\infty} \frac{c_n}{n^{1+w}},$$

öfversigt af K. vetensk.-akad. förhandlingar 1887, N:o 3. 141

der  $c_1$ ,  $c_2$ ,  $c_3$ ,... äro ett oändligt antal qvantiteter, och der w i högra membrum konvergerar mot noll från det positiva hållet; denna formel gäller under den förutsättning, att det venstra membrum är en bestämd ändlig qvantitet. Sätta vi här

$$c_k = 1$$
,

så erhålles formeln

(83) 
$$\lim_{w \to 0} w \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^{1+w}} = 1.$$

Sätta vi

$$g(n) = \frac{1}{n^{1+w}}$$

i de två formlerna i teorem III samt använda eqv. (68), så erså erhålla vi

$$(84) \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{D^{2}}{n}\right) \frac{\psi(D, 4n)}{n^{1+w}} = 2 \frac{\prod_{p_{0}} \left(1 - \frac{1}{p_{0}^{1+w}}\right) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^{1+w}} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{D}{n}\right) \frac{1}{n^{1+w}}}{\prod_{p_{0}} \left(1 - \frac{1}{p_{0}^{2+2w}}\right) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^{2+2w}}}$$

samt

(85) 
$$\sum_{n=1}^{n=\infty} \frac{\psi(A, 4n)}{n^{1+w}} = 2^{\sum_{n=1}^{n=\infty} \frac{1}{n^{1+w}} \cdot \sum_{n=1}^{n=\infty} \left(\frac{A}{n}\right) \frac{1}{n^{1+w}}} \cdot \sum_{n=1}^{n=\infty} \frac{1}{n^{2+2w}}.$$

Förlänga vi dessa formler med w och låta sedan w konvergera mot noll, så erhålles, om vi använda eqv. (83),

(86) 
$$\lim_{w=0} w \sum_{n=1}^{n=\infty} \left(\frac{D^2}{n}\right) \frac{\psi(D, 4n)}{n^{1+w}} = \frac{12}{\pi^2} \cdot \frac{\sum_{n=1}^{n=\infty} \left(\frac{D}{n}\right) \frac{1}{n}}{\prod_{p_0} \left(1 + \frac{1}{p_0}\right)},$$

der vid produkten i högra membrum  $p_0$  genomlöper alla positiva primtal, som gå upp i D, samt

(87) 
$$\lim_{w \to 0} w \sum_{n=1}^{n=\infty} \frac{\psi(J, 4n)}{n^{1+w}} = \frac{12}{\pi^2} \sum_{n=1}^{n=\infty} \left(\frac{J}{n}\right) \frac{1}{n}.$$

Använda vi nu eqv. (82) på de venstra membra i eqv. (86) och (87), så finna vi

(88) 
$$\lim_{n=\infty} \frac{1}{n} \sum_{k=1}^{k=n} \left( \frac{D^2}{k} \right) \psi(D, 4k) = \frac{12}{\pi^2} \cdot \frac{\sum_{n=1}^{n=\infty} \left( \frac{D}{n} \right) \frac{1}{n}}{\prod_{p_0} \left( 1 + \frac{1}{p_0} \right)}$$

samt

(89) 
$$\lim_{n = \infty} \frac{1}{n} \sum_{k=1}^{k=n} \psi(A, 4k) = \frac{12}{\pi^2} \sum_{n=1}^{n=\infty} \left(\frac{A}{n}\right) \frac{1}{n},$$

hvilka två formler äro bevisade under den förutsättning, att devenstra membra äro bestämda ändliga qvantiteter. Vi skola i det följande bevisa dessa formler utan denna förutsättning.

Om vi med E(x), der x är en reel qvantitet, förstå det hela tal, som är lika med eller närmast lägre än x, så att alltid (90) 0 < x - E(x) < 1,

så är tydligen differensen

$$E\left(\frac{k}{h}\right) - E\left(\frac{k-1}{h}\right),$$

der h och k betyda hela positiva tal, lika med 1 eller 0, allteftersom h är divisor till k eller ej. Om vi med f(k) och  $f_1(k)$  beteckna två entydiga funktioner, hvilka blott behöfva ha betydelse för hela positiva värden på k, så är tydligen på grund häraf

(91) 
$$\sum_{dd_1=k} f(d)f_1(d_1) = \sum_{h=1}^{k=\infty} \left\{ E\left(\frac{k}{h}\right) - E\left(\frac{k-1}{h}\right) \right\} f(h)f_1\left(\frac{k}{h}\right),$$

hvaraf följer, om n är ett helt positivt tal,

öfversigt af k. vetensk.-akad. förhandlingar 1887, N:o 3. 143

(92) 
$$\sum_{k=1}^{k=n} \sum_{dd_1=k} f(d) f_1(d_1) = \sum_{h=1}^{h=\infty} f(h) \sum_{k=1}^{k=n} \left\{ E\left(\frac{k}{h}\right) - E\left(\frac{k-1}{h}\right) \right\} f_1\left(\frac{k}{h}\right).$$

Emedan differensen, som förekommer i högra membrum, är noll för h>k, så erhålles häraf

(93) 
$$\sum_{k=1}^{k=n} \sum_{dd_1=k} f(d) f_1(d_1) = \sum_{h=1}^{k=n} f(h) \sum_{k=1}^{k=n} \left\{ E\left(\frac{k}{h}\right) - E\left(\frac{k-1}{h}\right) \right\} f_1\left(\frac{k}{h}\right).$$

Emedan vidare samma differens är lika med I eller 0, allteftersom k är en multipel af h eller ej, så erhålles

(94) 
$$\sum_{k=1}^{k=n} \sum_{dd_1=k} f(d) f_1(d_1) = \sum_{h=1}^{h=n} f(h) \sum_{k} f_1(\frac{k}{h}),$$

der k vid summationen i högra membrum genomlöper dem bland talen

$$1, 2, 3, \ldots n,$$

som äro multipler af h, d. v. s. k genomlöper talen

$$h, 2h, 3h, \dots E\left(\frac{n}{h}\right)h$$

och alltså erhålles af eqv. (94)

(95) 
$$\sum_{k=1}^{k=n} \sum_{dd_1=k} f(d) f_1(d_1) = \sum_{h=1}^{k=n} f(h) \left\{ f_1(1) + f_1(2) + \dots + f_1\left(E\binom{n}{h}\right) \right\};$$

använda vi nu beteckningen

$$F_1(k) = f_1(1) + f_1(2) + f_1(3) + \dots + f_1(k),$$

så finna vi

(96) 
$$\sum_{k=1}^{k=n} \sum_{l=1}^{n} f(d) f_1(d_1) = \sum_{l=1}^{n=n} F_1 \left( E\left(\frac{n}{h}\right) \right) f(h) ,$$

hvarmed följande teorem är bevisadt:

Teorem IV. Om f(k) och  $f_1(k)$  äro två entydiga funktioner för alla hela positiva värden på k, och om vi använda beteckningen

$$F_1(k) = f_1(1) + f_1(2) + \dots + f_1(k)$$

samt låta n betyda ett helt positivt tal, så är

$$-\sum_{k=1}^{k=n}\sum_{dd_1=k}f(d)f_1(d_1)=\sum_{h=1}^{h=n}F_1\Big(E\Big(\frac{n}{h}\Big)\Big)f(h).$$

Om vi i detta teorem sätta

(97) 
$$f(k) = \eta_k, f_1(k) = 1,$$

så är

$$(98) F_1(k) = k,$$

och vi erhålla af den nu bevisade formeln

(99) 
$$\sum_{k=1}^{k=n} \sum_{dd_1=k} \eta_d = \sum_{h=1}^{k=n} E\left(\frac{n}{h}\right) \eta_h$$

och således, om vi använda eqv. (65),

(100) 
$$\sum_{k=1}^{k=n} \zeta_k = \sum_{h=1}^{k=n} E\left(\frac{n}{h}\right) \eta_h.$$

Emedan enligt eqv. (54)  $\eta_h$  är noll, om h ej är ett qvadrattal, så kunna vi i den sista summan sätta

$$h = r^2$$

och vi erhålla då enligt eqv. (55)

(101) 
$$\sum_{k=1}^{k=n} \zeta_k = \sum_{r=1}^{r=E(\sqrt{n})} E\binom{n}{r^2} \eta_{r^2} = \sum_{r=1}^{E(\sqrt{n})} E(\frac{n}{r^2}) \varepsilon_r.$$

Emedan enligt olikheterna (90)

$$(102) E(x) = x - \varrho,$$

der  $0 \le \varrho < 1$ , så erhålles af eqv. (101)

(103) 
$$\sum_{k=1}^{k=n} \zeta_k = n \sum_{r=1}^{r=L(\sqrt{n})} \frac{\varepsilon_r}{r^2} - \sum_{r=1}^{r=E(\sqrt{n})} \varrho_r \varepsilon_r,$$

der  $0 \le \varrho_r < 1$ . Häraf erhålles vidare

(104) 
$$\sum_{k=1}^{k=n} \zeta_k = n \sum_{r=1}^{r=\infty} \frac{\varepsilon_r}{r^2} - n \sum_{r=E(\sqrt{n})+1}^{r=\infty} \frac{\varepsilon_r}{r^2} - \lambda V n,$$

öfversigt af k. vetensk.-akad. förhandlingar 1887, N:o 3. 145

der —  $1 < \lambda < 1$ , Den andra summan i högra membrum är tydligen mindre än  $\frac{1}{E(\sqrt{n})}$ , och vi erhålla alltså

(105) 
$$\sum_{k=1}^{k=n} \zeta_k = n \sum_{r=1}^{r=\infty} \frac{\varepsilon_r}{r^2} + \lambda_1 \sqrt{n} ,$$

der  $\lambda_1$  är ändlig för alla värden på n. Om vi i eqv. (60) sätta

$$g(n) = \frac{1}{n^2},$$

hvilket är tillåtet, alldenstund vilkoren (50) äro uppfylda, så erhålles

(106) 
$$\sum_{r=1}^{r=\infty} \frac{1}{r^{r^2}} \cdot \sum_{r=1}^{r=\infty} \frac{\varepsilon_r}{r^2} = 1,$$

hvaraf följer

(107) 
$$\sum_{r=1}^{r=\omega} \frac{\varepsilon_r}{r^2} = \frac{6}{\pi^2},$$

och af eqv. (105) och (107) erhålla vi

(108) 
$$\sum_{k=1}^{k=n} \zeta_k = \frac{6n}{\pi^2} + \lambda_1 \sqrt{n} ,$$

der  $\lambda_l$  är en qvantitet, som är ändlig för alla värden på n.

Om vi i teorem IV sätta

(109) 
$$f(k) = \left(\frac{D^2}{k}\right)\eta_k, \quad f_1(k) = \left(\frac{D^2}{k}\right),$$

så är  $f_1(k)$  lika med 1 eller 0, allteftersom k är relativt prim till D eller ej, och  $F_1(k)$  är alltså lika med antalet af dem bland talen

$$1, 2, 3, \ldots k,$$

som äro relativa primtal till D. Om vi, såsom vanligt, med  $\varphi(s)$  beteckna antalet af dem bland talen

$$1, 2, 3, \ldots s,$$

som äro relativa primtal till s, så är tydligen

(110) 
$$F_1(k) = \frac{\varphi(|D|)}{|D|}k + \varrho\varphi(|D|),$$

 $\mathrm{der} - 1 < \varrho < 1$ , och vi erhålla alltså

$$(111)\sum_{k=1}^{k=n}\sum_{dd,\equiv k}\left(\frac{D^2}{d}\right)\eta_d\left(\frac{D^2}{d_1}\right) = \sum_{h=1}^{k=n}\left\{\frac{\varphi(|D|)}{|D|}E\left(\frac{n}{h}\right) + \varrho\varphi(|D|)\right\}\left(\frac{D^2}{h}\right)\eta_h,$$

och således, om vi i högra membrum sätta

$$h = r^2$$

hvilket är tillåtet, alldenstund  $\eta_h$  är noll för alla värden på h, som ej äro qvadrattal,

$$(112) \sum_{k=1}^{k=n} \left(\frac{D^2}{k}\right) \sum_{dd_1=k} \eta_d = \sum_{r=1}^{r=E(\sqrt{n})} \left\{ \frac{\varphi(|D|)}{|D|} E\left(\frac{n}{r^2}\right) + \varrho \varphi(|D|) \right\} \left(\frac{D^2}{r}\right) \varepsilon_r,$$

och alltså enligt eqv. (65) och (102)

(113) 
$$\sum_{k=1}^{k=n} \left(\frac{D^2}{k}\right) \zeta_k = \frac{\varphi(|D|)n}{|D|} \sum_{r=1}^{r=E(\sqrt{n})} \left(\frac{D^2}{r}\right) \frac{\varepsilon_r}{r^2} + \varrho_1 \sqrt{n} ,$$

der  $\varrho_1$  är ändlig för alla värden på n. Häraf erhålla vi vidare genom samma kalkyl, som användes på eqv. (103),

(114) 
$$\sum_{k=1}^{k=n} \left(\frac{D^2}{k}\right) \zeta_k = \frac{\varphi(|D|)n}{|D|} \sum_{r=1}^{r=\infty} \left(\frac{D^2}{r}\right) \frac{\mathcal{E}_r}{r^2} + \lambda_2 \sqrt{n} ,$$

der  $\lambda_2$  är ändlig för hvarje värde på n. Om vi nu i eqv. (60) sätta

$$g(n) = \left(\frac{D^2}{n}\right) \frac{1}{n^2},$$

så erhålla vi

(115) 
$$\sum_{r=1}^{r=\infty} \left(\frac{D^2}{r}\right) \frac{1}{r^2} \cdot \sum_{r=1}^{r=\infty} \left(\frac{D^2}{r}\right) \frac{\varepsilon_r}{r^2} = 1,$$

och om vi i eqv. (68) sätta

$$g(n) = \frac{1}{n^2},$$

să finna vi

öfversigt af k. vetensk.-akad. förhandlingar 1887, N:o 3. 147

(116) 
$$\sum_{r=1}^{r=\infty} \left(\frac{D^2}{r}\right) \frac{1}{r^2} = \prod_{p_0} \left(1 - \frac{1}{p_0^2}\right) \sum_{r=1}^{r=\infty} \frac{1}{r^2}.$$

Af eqv. (115) och (116) erhålla vi

(117) 
$$\sum_{r=1}^{r=\infty} \left(\frac{D^2}{r}\right) \frac{\varepsilon_r}{r^2} = \frac{6}{\pi^2 \prod_{p_0} \left(1 - \frac{1}{p_0^2}\right)},$$

och af eqv. (114), (117) följer

(118) 
$$\sum_{k=1}^{k=n} \left( \frac{D^2}{k} \right) \zeta_k = \frac{6n}{\pi^2} \cdot \frac{\varphi(|D|)}{|D|} \cdot \frac{1}{\prod_{p_0} \left( 1 - \frac{1}{p_0^2} \right)} + \lambda_2 \sqrt{n} .$$

Men enligt en känd formel är

(119) 
$$\frac{\varphi(|D|)}{|D|} = \prod_{p_0} \left(1 - \frac{1}{p_0}\right),$$

och alltså erhålla vi af eqv. (118)

(120) 
$$\sum_{k=1}^{k=n} \left( \frac{D^2}{k} \right) \zeta_k = \frac{6n}{\pi^2 \prod_{p_0} \left( 1 + \frac{1}{p_0} \right)} + \lambda_2 \sqrt{n} ,$$

der  $\lambda_2$  är ändlig för hvarje värde på n, och der vid produkten  $p_0$  genomlöper alla positiva primtal, som gå upp i D.

§ 6.

Om vi i teorem IV sätta

(121) 
$$f(k) = \left(\frac{D}{k}\right), \ f_1(k) = \left(\frac{D^2}{k}\right) \zeta_k,$$

så finna vi

(122) 
$$\sum_{k=1}^{k=n} \sum_{dd_n=k} \left( \frac{D}{d} \right) \left( \frac{D^2}{d_1} \right) z_{d_1} = \sum_{k=1}^{k-n} F_1 \left( E \left( \frac{n}{h} \right) \right) \left( \frac{D}{h} \right),$$

der

(123) 
$$F_1(n) = \sum_{k=1}^{k-n} \left(\frac{D^2}{k}\right) \zeta_k.$$

Emedan qvantiteterna

$$\left(\frac{D^2}{k}\right), \quad \zeta_k$$

äro positiva eller noll, så följer af eqv. (123), att  $F_1(n)$  växer eller åtminstone ej aftager, då n växer, och att således  $F_1\left(E\left(\frac{n}{h}\right)\right)$  aftager eller åtminstone ej växer, då h växer. Emedan

(124) 
$$\sum_{h} \left(\frac{D}{h}\right) = 0,$$

om h genomlöper ett fullständigt positivt restsystem i afseende på D, och emedan vidare

$$\left(\frac{D}{r}\right) = \left(\frac{D}{s}\right),\,$$

om r > 0, s > 0,  $r \equiv s$ , mod. D, så erhålla vi tydligen, om q betecknar något helt tal, som ligger mellan 1 och n,

$$(126) \sum_{h=1}^{h=n} F_1\left(E\left(\frac{n}{h}\right)\right)\left(\frac{D}{h}\right) = \sum_{h=1}^{h=q} F_1\left(E\left(\frac{n}{h}\right)\right)\left(\frac{D}{h}\right) + \varrho F_1\left(E\left(\frac{n}{q+1}\right)\right),$$

der  $\varrho$  är ändlig för alla värden på n och q. Af eqv. (122), (126) samt eqv. (71), (73), hvilka gälla för alla positiva värden på n, erhålla vi

$$(127)\sum_{k=1}^{k=n} \left(\frac{D^2}{k}\right) \psi(D, 4k) = 2\sum_{h=1}^{h=q} F_1\left(E\binom{n}{h}\right) \left(\frac{D}{h}\right) + 2\varrho F_1\left(E\left(\frac{n}{q+1}\right)\right).$$

Af eqv. (120), (123) erhålla vi med användning af eqv (102) formlerna

(128) 
$$F_1\left(E\left(\frac{n}{h}\right)\right) = \frac{6n}{\tau r^2 h \prod_{n=1}^{\infty} \left(1 + \frac{1}{p_0}\right)} + \lambda_3 \frac{\sqrt{n}}{\sqrt{h}},$$

(129) 
$$F_1\left(E\left(\frac{n}{q+1}\right)\right) = \frac{6n}{\pi^2(q+1)\prod_{p_0}\left(1+\frac{1}{p_0}\right)} + \lambda_4\frac{\sqrt{n}}{\sqrt{q}},$$

OFVERSIGT AF K. VETENSK.-AKAD. FÖRHANDLINGAR 1887, N:0 3. 149

der  $\lambda_3$  och  $\lambda_4$  äro ändliga, och af de tre sista likheterna erhålla vi efter några lätta reduktioner

$$(130) \sum_{k=1}^{k=n} \left(\frac{D^2}{k}\right) \psi(D,4k) = \frac{12n}{\pi^2 \prod_{p_0} \left(1 + \frac{1}{p_0}\right)} \sum_{k=1}^{h=\infty} \left(\frac{D}{h}\right) \frac{1}{h} + \lambda_5 \frac{n}{q} + \lambda_6 \sqrt{n} \sqrt{q} ,$$

der  $\lambda_5$  och  $\lambda_6$  äro ändliga. Bestämma vi nu q så, att

$$q = E(\sqrt[3]{n}),$$

så finna vi

(131) 
$$\sum_{k=1}^{k=n} \left( \frac{D^2}{k} \right) \psi(D, 4k) = \frac{12n}{\pi^2 \prod_{p_0} \left( 1 + \frac{1}{p_0} \right)} \sum_{k=1}^{k=\infty} \left( \frac{D}{k} \right) \frac{1}{k} + \lambda n^{\frac{2}{3}},$$

der  $\lambda$  är ändlig för alla värden på n.

Om vi i teorem IV sätta

(132) 
$$f(k) = \left(\frac{A}{k}\right), \quad f_1(k) = \zeta_k,$$

så finna vi

(133) 
$$\sum_{k=1}^{k=n} \sum_{dd_1=k} \left( \frac{J}{d} \right)_{zd_1} = \sum_{h=1}^{k=n} F_1 \left( E \left( \frac{n}{h} \right) \right) \left( \frac{J}{h} \right),$$

der

(134) 
$$F_1(n) = \sum_{k=1}^{n-n} \zeta_k.$$

Låta vi nu q betyda ett helt tal, som ligger mellan 1 och n, så erhålla vi, såsom förut, om vi använda teorem  $\Pi$ ,

(135) 
$$\sum_{k=1}^{k=n} \psi(\Delta, 4k) = 2 \sum_{h=1}^{n=q} F_1 \left( E\left(\frac{n}{h}\right) \right) \left(\frac{1}{h}\right) + 2\varrho F_1 \left( E\left(\frac{n}{q+1}\right) \right),$$

der  $\varrho$  är ändlig. Af eqv. (108) och (134) erhålles

(136) 
$$F_1\left(E\left(\frac{n}{h}\right)\right) = \frac{6n}{\pi^2 h} + \lambda_3 \frac{\sqrt{n}}{\sqrt{h}},$$

(137) 
$$F_1\left(E\left(\frac{n}{q+1}\right)\right) = \frac{6n}{\pi^2(q+1)} + \lambda_4\frac{\sqrt{n}}{\sqrt{q}},$$

och af de tre sista likheterna följer

(138) 
$$\sum_{k=1}^{k=n} \psi(A, 4k) = \frac{12n}{\pi^2} \sum_{h=1}^{k=\infty} \left(\frac{A}{h}\right) \frac{1}{h} + \lambda_5 \frac{n}{q} + \lambda_6 \sqrt{n} \sqrt{q} .$$

Om vi här sätta

$$q = E(\sqrt[3]{n}),$$

så finna vi

(139) 
$$\sum_{k=1}^{k=n} \psi(\Delta, 4k) = \frac{12n}{\pi^2} \sum_{h=1}^{k=\infty} \left(\frac{\Delta}{h}\right) \frac{1}{h} + \lambda_1 n^{\frac{2}{3}},$$

der  $\lambda_1$  är ändlig för hvarje värde på n. Vi sammanföra nu formlerna (131) och (139) i följande teorem:

Teorem V. Om D är en diskriminant hvilken som hälst, och I en fundamentaldiskriminant, och om vi med  $p_0$  beteckna alla positiva primtal, som gå upp i D, och om slutligen n är ett helt positivt tal, så är

$$\sum_{k=1}^{k=n} \left(\frac{D^2}{k}\right) \psi(D, 4k) = \frac{12n}{\pi^2 \prod_{p_0} \left(1 + \frac{1}{p_0}\right)} \sum_{k=1}^{k=\infty} \left(\frac{D}{k}\right) \frac{1}{k} + \lambda n^{\frac{2}{3}}$$

och

$$\sum_{k=1}^{k=n} \psi(J, 4k) = \frac{12n}{\pi^2} \sum_{h=1}^{h=\infty} \left(\frac{J}{h}\right) \frac{1}{h} + \lambda_1 n^{\frac{2}{3}},$$

der qvantiteterna  $\lambda$  och  $\lambda_1$  äro ändliga för alla värden på n.

Exempel 1. Om vi i den sista formeln sätta

$$A = -7$$

så finna vi, att hvar och en af de kongruenser, som erhållas af kongruensen

$$x^2 \equiv -7$$
, mod.  $4n$ ,

om vi låta n genomlöpa alla hela positiva tal, har i medeltal

öfversigt af k. vetensk.-akad. förhandlingar 1887, N:0 3. 151

$$\frac{12}{\pi \sqrt{7}}$$

rötter.

Exempel 2. Sätta vi

$$4 = 5$$
.

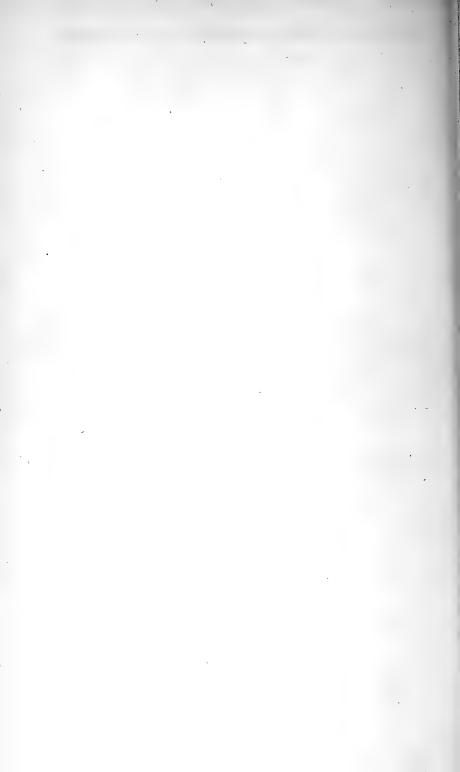
så finna vi, att hvar och en af kongruenserna

$$x^2 \equiv 5$$
, mod.  $4n \quad (n = 1, 2, 3, 4, ...)$ 

har i medeltal

$$\frac{12}{\pi^2\sqrt{5}}\log\frac{3+\sqrt{5}}{2}$$

rötter.



Öfversigt af Kongl. Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar 1887. N:o 3.

Om en talteoretisk formels användning till transformation af en definit dubbelintegral.

## Af ALEXANDER BERGER.

[Meddeladt den 9 Mars 1887 genom D. G. LINDHAGEN.]

Om n är ett helt tal, hvilket som hälst, och om vi med  $\psi(n)$  beteckna antalet af alla hela reela lösningar till den indeterminerade equationen

$$(1) x^2 + y^2 = n$$

med två obekanta x och y, så är tydligen

$$\psi(n) = 0,$$

om n är ett negativt tal; för n = 0 är

$$\psi(0) = 1,$$

ty eqv. (1) har då blott lösningen

$$\dot{x} = 0, \ y = 0.$$

Om vi med s beteckna ett positivt udda tal, så är¹)

(4) 
$$\psi(s) = 4\sum_{d} (-1)^{\frac{d-1}{2}},$$

der d vid summationen genomlöper talets s alla positiva divisioner.

För att evaluera  $\psi(n)$ , då n är ett positivt tal, hvilket som hälst, sätta vi n under formen

$$(5) n = 2^r s,$$

der r och s äro hela tal, som uppfylla vilkoren

<sup>1)</sup> Se Vorlesungen über Zahlentheorie von P. G. Lejeune-Dirichlet. Dritte Auflage, pag. 228.

(6) 
$$r \geq 0, s \geq 1, s \equiv 1, \text{ mod. } 2,$$

och eqv. (1) kan då skrifvas

$$(7) x^2 + y^2 + 2^r s.$$

Om r = 0, så följer omedelbart af eqv. (5)

(8) 
$$\psi(n) = \psi(s),$$

och vi skola visa, att denna formel gäller äfven för  $r \ge 1$ . Är nämligen i detta fall x, y en lösning till eqv. (7), så måste antingen både x och y vara jämna eller också både x och y vara udda. Om vi derföre sätta

(9) 
$$\frac{x+y}{2} = x_1, \ \frac{x-y}{2} = y_1,$$

så äro  $x_1$  och  $y_1$  hela tal, och man finner lätt, att dessa tal satisfiera equationen

(10) 
$$x_1^2 + y_1^2 = 2^{r-1}s.$$

Om vi lösa eqv. (9) i afseende på x och y, så finna vi

(11) 
$$x = x_1 + y_1, \quad y = x_1 - y_1.$$

Häraf följer, att vi erhålla alla hela lösningar x, y till eqv. (7) af eqv. (11), om vi der införa alla system af hela värden på  $x_1, y_1$ , som satisfiera eqv. (10); på detta sätt erhålla vi ej heller några andra värden på x, y än hela tal, som satisfiera eqv. (7). Vi erhålla vidare på detta sätt hvarje lösning blott en gång; detta följer deraf, att enligt eqv. (9) talen  $x_1$  och  $y_1$  äro entydigt bestämda af x och y.

Härmed är formeln

(12) 
$$\psi(2^r s) = \psi(2^{r-1} s)$$

bevisad, och genom upprepadt användande af denna formel erhålla vi

(13) 
$$\psi(2^r s) = \psi(s),$$

och således enligt eqv. (5)

(14) 
$$\psi(n) = \psi(s),$$

hvilken formel således gäller för hvarje helt positivt värde på n. Af eqv. (4) och (14) erhålla yi nu

öfversigt af k. vetensk.-akad. förhandlingar 1887, N:o 3, 155

(15) 
$$\psi(n) = 4\sum_{d} (-1)^{\frac{d-1}{2}},$$

der d vid summationen genomlöper talets s alla positiva divisorer. Emedan enligt eqv. (5) talets s samtliga divisorer sammanfalla med talets n udda divisorer, och emedan vidare för hvarje udda värde på d

(16) 
$$(-1)^{\frac{d-1}{2}} = \sin \frac{d\pi}{2},$$

så erhålles af eqv. (15)

(17) 
$$\psi(n) = 4\sum_{d} \sin \frac{d\pi}{2},$$

der d genomlöper talets n alla udda positiva divisorer.

Emedan vidare

(18) 
$$\sin\frac{d\pi}{2} = 0,$$

om d är ett jämt tal, så kunna vi vid summationen i högra membrum af eqv. (17) låta d genomlöpa alla positiva divisorer till n, både jämna och udda, och vi erhålla alltså följande teorem:

Teorem. Om n är ett helt positivt tal hvilket som hälst, och om vi med  $\psi(n)$  beteckna antalet af den indeterminerade equationens

$$x^2 + y^2 = n$$

alla hela lösningar, så är

$$\psi(n) = 4\sum_{d} \sin\frac{d\pi}{2},$$

der d vid summationen genomlöper talets n alla positiva divisorer.

Vi antaga nu, att f(x) är en funktion så beskaffad, att dubbelintegralen

(19) 
$$I = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} f(x^2 + y^2) dx dy$$

är ändlig, och vi skola med användning af det föregående teo-

remet transformera denna integral till en enkel integral. Om vi med  $\varepsilon_1$  och  $\varepsilon_2$  beteckna två mot noll konvergerande positiva qvantiteter, så följer af definitionen på en dubbelintegral

(20) 
$$I = \lim \varepsilon_1 \varepsilon_2 \sum_{h_1 \dots h_2} f(h_1^2 \varepsilon_1^2 + h_2^2 \varepsilon_2^2),$$

der vid summationen i högra membrum  $h_1$  och  $h_2$  antaga alla hela talvärden, och dessa värden kombineras med hvarandra på alla sätt. Emedan det är likgiltigt, på hvilket sätt qvantiteterna  $\varepsilon_1$  och  $\varepsilon_2$  gå mot noll, så kunna vi sätta

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \sqrt{\varepsilon},$$

der  $\varepsilon$  är en positiv mot noll konvergerande qvantitet, och vi erhålla då af eqv. (20)

(21) 
$$I = \lim_{\varepsilon = 0} \varepsilon \sum_{h_1, h_2} f(\varepsilon(h_1^2 + h_2^2)).$$

Emedan vid summationen i högra membrum vi af uttrycket

$$(22) h_1^2 + h_2^2$$

ej erhålla andra värden än noll och hela positiva tal, så kunna vi sätta eqv. (21) under formen

(23) 
$$I = \lim_{\varepsilon = 0} \varepsilon \sum_{n=-\infty}^{\infty} \lambda_n f(\varepsilon n),$$

der koefficienten  $\lambda_n$  tydligen är lika med antalet af alla de sätt, på hvilka n kan sättas under formen (22); vi erhålla alltså

$$(24) \lambda_n = \psi(n),$$

och af eqv. (23) och (24) följer

(25) 
$$I = \lim_{\varepsilon = 0} \varepsilon \sum_{n=1}^{n=\infty} \psi(n) f(\varepsilon n)$$

och alltså enligt det föregående teoremet

(26) 
$$I = 4 \lim_{\varepsilon = 0} \varepsilon \sum_{n=1}^{\infty} f(\varepsilon n) \sum_{d} \sin \frac{d\pi}{2}.$$

ÖFVERSIGT AF K. VETENSK.-AKAD. FÖRHANDLINGAR 1887, N:o 3. 157

Om vi med E(x), der x är en reel qvantitet, förstå det hela tal, som är lika med eller närmast lägre än x, så att  $0 \le x - E(x) < 1$ ,

så är tydligen differensen

(28) 
$$E\left(\frac{n}{h}\right) - E\left(\frac{n-1}{h}\right),$$

der n och h äro hela positiva tal, lika med 1 eller 0, allteftersom h är en divisor till n eller ej, och alltså erhålla vi af eqv. (26)

(29) 
$$I = 4 \lim_{\varepsilon \to 0} \varepsilon \sum_{n=1}^{\infty} f(\varepsilon n) \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ E\left(\frac{n}{h}\right) - E\left(\frac{n-1}{h}\right) \right\} \sin \frac{h\pi}{2},$$

hvaraf följer efter ombyte af summationsordningen

(30) 
$$I = 4 \lim_{\varepsilon = 0} \varepsilon \sum_{h=1}^{k=\infty} \sin \frac{h\pi}{2} \sum_{n=1}^{n=\infty} \left\{ E\left(\frac{n}{h}\right) - E\left(\frac{n-1}{h}\right) \right\} f(\varepsilon n).$$

Emedan differensen (28) är lika med 1 eller 0, allteftersom n är en multipel af h eller ej, så behöfva vi vid den sista summationen i högra membrum af eqv. (30) blott låta n genomlöpa alla positiva multipler af h, och vi erhålla alltså

(31) 
$$I = 4 \lim_{\varepsilon = 0} \varepsilon \sum_{h=1}^{h=\infty} \sin \frac{h\pi}{2} \{ f(\varepsilon h) + f(2\varepsilon h) + f(3\varepsilon h) + \ldots \}.$$

Emedan nu enligt definitionen på en definit integral

(32) 
$$\lim_{\varepsilon = 0} \varepsilon \{ f(\varepsilon h) + f(2\varepsilon h) + f(3\varepsilon h) + \ldots \} = \int_{0}^{\infty} f(hu) du,$$

så erhålles af eqv. (31)

(33) 
$$I = 4 \sum_{h=1}^{h=\infty} \sin \frac{h\pi}{2} \int_{0}^{\infty} f(hu) du.$$

Införa vi i integralen i högra membrum en ny variabel z, förenad med u medelst relationen

$$z = hu$$
.

så finna vi

(34) 
$$I = 4 \sum_{h=1}^{\infty} \frac{1}{h} \sin \frac{h\pi}{2} \cdot \int_{0}^{\infty} f(z) dz$$

och alltså

(35) 
$$I = 4\left(\frac{1}{1} - \frac{1}{3} + \frac{1}{5} - \frac{1}{7} + \ldots\right) \int_{z}^{\infty} f(z)dz.$$

Med användning af formeln

$$\frac{\pi}{4} = \frac{1}{1} - \frac{1}{3} + \frac{1}{5} - \frac{1}{7} + \dots$$

erhålla vi nu af eqv. (19) och (35)

(36) 
$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} f(x^2 + y^2) dx dy = \pi \int_{0}^{\infty} f(z) dz ,$$

hvarmed den ifrågavarande transformationen är verkstäld.

Ötversigt af Kongl. Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar, 1887. N:o 3. Stockholm.

Meddelanden från Stockholms Högskola, N:r 55.

Om integrationen af differentialequationerna för en materiel punkts rörelse på en rotationsyta.

## Af GUSTAF KOBB.

[Meddeladt den 9 Mars 1887 genom G. MITTAG-LEFFLER.]

I en föregående uppsats har jag studerat integrationen at rörelseeqvationerna för en tung partikels rörelse på en rotationsyta och dervid framstält de nödvändiga och tillräckliga vilkor, som rotationsytans eqvation måste vara underkastad, för att integrationen skall kunna utföras medelst elliptiska funktioner.

Jag skall nu visa huru man kan generalisera de erhållna resultaten, så att de omfatta det allmänna fall af en materiel punkts rörelse på en rotationsyta, som i 24:de bandet af CRELLES Journal blifvit behandladt af JACOBI, och der integrationen af rörelseeqvationerna af honom blifvit bragt till qvadratur, nemligen det fall, då en kraftfunktion existerar, och då punktens rörelse endast beror på dess läge i en meridiansektion af rotaytan.

Vi välja ett rätvinkligt koordinatsystem och antaga punktens massa lika med enheten. Om x-axeln sammanfaller med rotationsytans axel, så antager ytans equation formen

$$f(y^2 + z^2, x) = o$$

och kraftfunktionen formen

$$U = F(y^2 + z^2, x).$$

Vi beteckna med x, y och z punktens koordinater vid tiden t och erhålla då för bestämmande af rörelsen följande eqvationssystem

$$\frac{d^2x}{dt^2} = \mu \cdot \frac{dx}{\partial x} + \frac{\partial U}{\partial x}$$

$$\frac{d^2y}{dt^2} = \mu \cdot \frac{\partial x}{\partial y} + \frac{\partial U}{\partial y}$$

$$\frac{d^2z}{dt^2} = \mu \cdot \frac{\partial x}{\partial z} + \frac{\partial U}{\partial z}$$
(1)

Lefvande kraftens princip gifver oss en integral till systemet (1)

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dy}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dz}{dt}\right)^2 = 2H + 2U \tag{2}$$

der H är är en integrationskonstant.

Principen för areorna gifver en annan

$$z \cdot \frac{dy}{dt} - y \cdot \frac{dz}{dt} = c$$

ty

$$z \, . \, \frac{d^2y}{dt^2} - y \, . \, \frac{d^2z}{dt^2} = \mu \left( z \, . \, \frac{\partial x}{\partial y} - y \, . \, \frac{\partial x}{\partial z} \right) + z \, . \, \frac{\partial U}{\partial y} - y \, \frac{\partial U}{\partial z} = o \; .$$

Vi ponera nu

$$z = r \cdot \cos \psi$$
$$y = r \cdot \sin \psi$$

hvarvid de erhållna integralerna öfvergå i

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)^{2} + \left(\frac{dr}{dt}\right)^{2} + r^{2} \cdot \left(\frac{d\psi}{dt}\right)^{2} = 2H + 2U$$

$$r^{2} \cdot \frac{d\psi}{dt} = c$$

$$f(r^{2}, x) = o$$

$$U = F(r^{2}, x)$$
(3)

eller

$$r^{2} \left[ 1 + \left( \frac{dr}{dx} \right)^{2} \right] \cdot \left( \frac{dx}{dt} \right)^{2} = r^{2} (2H + 2U) - c^{2}$$

öfversigt af k. vetensk.-akad. förhandlingar 1887, N:o 3. 161

$$r^2 \cdot \frac{d\psi}{dt} = c$$

och följaktligen

$$t = \int_{x_0}^{x} \frac{r\sqrt{1 + \left(\frac{dr}{dx}\right)^2}}{\sqrt{r^2(2H + 2U) - c^2}} dx$$

$$\psi - \psi_0 = c \int_{0}^{t} \frac{dt}{r^2} = c \int_{x_0}^{x} \frac{\sqrt{1 + \left(\frac{dr}{dx}\right)^2}}{r\sqrt{r^2(2H + 2U) - c^2}} dx$$
(4)

Vi se häraf, att då rotationsytans eqvation är algebraisk, och kraftfunktionen är en rationel funktion af  $r^2$  och x, så äro t och  $\psi$  uttryckta genom Abelska integraler. För att återföra dessa på den normala formen ponera vi

$$\xi^2 = \frac{r^2 \Big[ 1 + \Big(\frac{dr}{dx}\Big)^2 \Big]}{r^2 (2H + 2U) - c^2}$$

Genom att eliminera r2 mellan detta uttryck och likheten

$$f(r^2, x) = 0$$

erhålla vi en ny likhet

$$\varphi(\xi^2, x) = 0$$

om hvilken det är lätt att bevisa, att den är irreduktibel, så framt  $f(r^2, x)$  är det. Beviset sker på alldeles samma sätt, som vid ett liknande fall i min förra uppsats. För att  $\varphi(\xi^2, x) = o$  skall vara reduktibel, måste för regulära värden på x tvänne värden på  $\xi^2$  sammanfalla

$$\frac{r_{\mu}^{2} \Big[1 + \Big(\frac{dr_{\mu}}{dx}\Big)^{2}\Big]}{r_{\mu}^{2} (2H + 2U_{\mu}) - c^{2}} = \frac{r_{\nu}^{2} \Big[1 + \Big(\frac{dr_{\nu}}{dx}\Big)^{2}\Big]}{r_{\nu}^{2} (2H + 2U_{\nu}) - c^{2}}$$

hvaraf efter några reduktioner erhålles

$$\begin{split} r_{\mu}^{2} \cdot r_{\nu}^{2} \Big\{ 2H \Big[ \Big( \frac{dr_{\mu}}{dx} \Big) - \Big( \frac{dr_{\nu}}{dx} \Big)^{2} \Big] - 2U_{\mu} \Big[ 1 + \Big( \frac{dr_{\nu}}{dx} \Big)^{2} \Big] + 2U_{\nu} \Big[ 1 + \Big( \frac{dr_{\mu}}{dx} \Big)^{2} \Big] \Big\} \\ - c^{2} \Big\{ r_{\mu}^{2} \Big[ 1 + \Big( \frac{dr_{\mu}}{dx} \Big)^{2} \Big] - r_{\nu}^{2} \Big[ 1 + \Big( \frac{dr_{\nu}}{dx} \Big)^{2} \Big] \Big\} = 0 \end{split}$$

· Då nu H och  $c^2$  äre oberoende konstanter måste deras koefficienter försvinna. Deraf

$$\begin{split} r_{\mu}^{2} \cdot r_{\nu}^{2} & \left[ \left( \frac{dr_{\mu}}{dx} \right)^{2} - \left( \frac{dr_{\nu}}{dx} \right)^{2} \right] = 0 \\ r_{\mu}^{2} & \left[ 1 + \left( \frac{dr_{\mu}}{dx} \right)^{2} \right] - r_{\nu}^{2} \left[ 1 + \left( \frac{dr_{\nu}}{dx} \right)^{2} \right] = 0 \\ 2r_{\mu}^{2} \cdot r_{\nu}^{2} & \left\{ U_{\nu} \left[ 1 + \left( \frac{dr_{\mu}}{dx} \right)^{2} \right] - U_{\mu} \left[ 1 + \left( \frac{dr_{\nu}}{dx} \right)^{2} \right] \right\} = 0 \end{split}$$

Ur de båda första af dessa likheter följer

$$\left(r_\mu^2 - r_\nu^2\right) \! \left(1 \, + \left(\frac{dr_\mu}{dx}\right)^2\right) \! = 0 \; , \label{eq:resolvent}$$

hvilket emellertid är omöjligt, då likheten

$$f(r^2, x) = 0$$

är irreduktibel.

Följaktligen måste

$$\varphi(\xi^2, x) = 0$$

vara en irreduktibel likhet, och

$$r^2 = R(\xi^2, x),$$

der R är en rationel funktion.

Således; om vi betrakta  $f(r^2, x) = 0$  såsom en likhet mellan  $r^2$  och x samt  $\varphi(\xi^2, x) = 0$  såsom en likhet mellan  $\xi^2$  och x, så äro de genom dessa likheter definierade bilderna af samma rang.

Systemet antager nu följande form

$$t = \int_{x_0}^{v} \xi dx$$

$$\psi - \psi_0 = c \int_{x_0}^{x} \frac{\xi dx}{R(\xi^2, x)}$$
(5)

ÖFVERSIGT AF K. VETENSK.-AKAD. FÖRHANDLINGAR 1887, N:0 3. 163

$$\varphi(\xi^2, x) = 0.$$

Vi antaga nu att  $\varrho'$  är rangen af  $\varphi(\xi^2, x) = 0$  betraktad såsom likhet mellan  $\xi$  och x, samt  $\varrho$  dess rang betraktad såsom likhet mellan  $\xi^2$  och x. Då existerar relation

$$2\varrho' = 4\varrho + \lambda - 2$$

der  $\lambda$  är antalet funktionselement af formen

$$\xi^2 = \tau^{\mu}(\alpha + p(\tau)) \qquad \qquad \begin{aligned} \mu &\gtrsim 0 \\ \alpha &\gtrsim 0 \end{aligned}$$

der  $\mu$  är ett udda tal

I min föregående uppsats visade jag att talet  $\lambda$  nödvändigt är större än noll då

$$\varrho \geq 1$$
.

För att nu systemet (5) skall kunna integreras medelst elliptiska funktioner måste

$$\varrho' = 1$$

hvaraf följer

$$\varrho = 0$$

$$\lambda = 4$$

Enligt det föregående måste äfven likheten

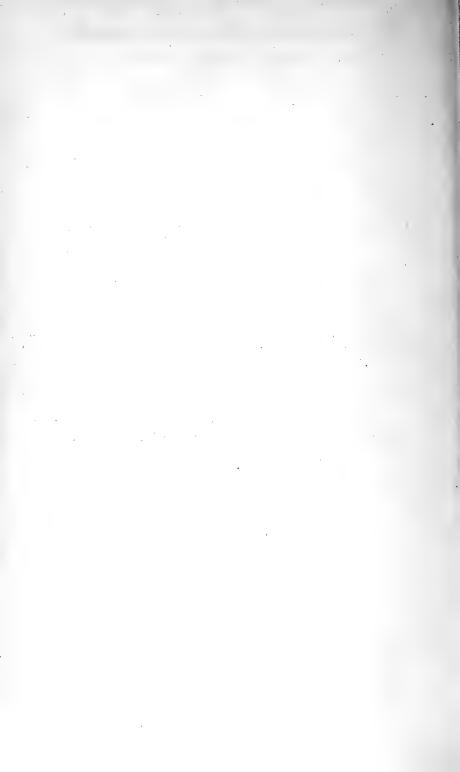
$$f(r^2, x) = 0$$

betraktad såsom likhet mellan  $r^2$  och x vara af rangen noll och följaktligen

$$r^2 = R_1(\zeta)$$

$$x = R_2(\zeta)$$

 $\operatorname{der} R_1$  och  $R_2$  äro rationela funktioner.



Öfversigt af Kongl. Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar 1887. N:o 3. Stockholm.

Meddelanden från Stockholms Högskola N:o 56.

Undersökningar af de vid upplösning af jern i syror utvecklade gasernas volym och sammansättning.

Af Helge Bäckström och Gunnar Paijkull.

[Meddeladt den 9 Mars 1887 genom L. F. Nilson.]

Föreliggande undersökning har utförts på Stockholms Högskolas Kemiska Laboratorium på uppmaning af, och under ledning af dess föreståndare professor Otto Pettersson.

Som material för våra undersökningar har tjenat dels jernprof från Bergsskolans samlingar, dels professor EGGERTZ normaltrådar för kolorimetriska kolprof och dels jern från Bofors,
och få vi härmed för det tillmötesgående, som visats oss vid
utlemnandet af material, uttrycka vår erkänsla till professorerna
EGGERTZ och ÄKERMAN, lektor WIBORGH, d:r TAMM och bergsnotarien C. G. SÄRNSTRÖM.

Historiken öfver de undersökningar, som verkstälts öfver de vid upplösning af jern i syror utvecklade gasarternas volym och sammansättning, börjar med ett inom kemiens historia frejdadt namn: Torbern Bergman. Som våra undersökningar nära ansluta sig till Bergmans, i många fall rent af äro en fortsättning af dessa, vilja vi något utförligare referera Bergmans undersökningar och resultat.

I sin afhandling »De analysi ferri»¹) fäster han sig särskildt vid den vid lösningen utvecklade gasens volym; han trodde sig nämligen genom mätning af denna kunna utröna jernets sammansättning. »Man känner», säger han, »att metaller vid upplösning i syror förlora »phlogiston reducens», hvilket under lösningen ger upphof till gaser, — olika allt efter deras uppkomst. Svafvelsyra och saltsyra ge med jern den s. k. bränbara gasen; salpetersyra åter den gas, som kallas nitrös gas. Då dessa gaser i sin sammansättning innehålla flogiston, ansåg jag att dessa utvecklade gasvolymer skulle vara proportionella mot det afgifna eldämnet, (»volumina generata inflammabilis laxati quantitatibus esse proportionalia judicavimus») hvilket för öfrigt, hvad beträffar den bränbara gasen, bekräftades af experimenten». ²)

Denna gas anser han icke förefinnas i sjelfva jernet »liksom luftsyra i kalkstenar». »Ett stöd för en sådan åsigt skulle vara att man kan få bränbar gas af hvilket jern som helst, och lika stor volym då olika syror användas. Men å andra sidan borde då hvarje syra som angriper jern framkalla bränbar gas, hvilket dock icke är fallet t. ex. med arseniksyra och salpetersyra, Det kunde visserligen invändas, att denna senare syra med sådan våldsamhet angriper bränbara ämnen, att den kanske under upplösningen sjelf förstör den bränbara gasen, men det är genom andra experiment väl kändt, att den starkaste salpetersyra intet förmår att förändra bränbar gas, 3) hvilken alltså under jernets upplösning icke utvecklas eller frigöres utan rent af uppstår» (»non evolvitur vel liberatur, sed re vera gignitur»). 4)

Vid sina experimenter löste han jernet i en glaskolf, som var insatt i ett vattenbad, uti svafvelsyra af sp. v. 1,129, resp. saltsyra af sp. v. 1,155.

<sup>1)</sup> Utgifven 1781.

<sup>2)</sup> Torberni Bergman Opuscula Physica et Chemica Vol III. Upsaliæ 1783. Sid. 9.

<sup>3)</sup> Detta gäller endast för fri vätgas, icke för vätgas »in statu nascenti».

<sup>4)</sup> Sid 82. Ett liknande resonemang har Scheele i sin 1779 utgifna afhandling »Om luften och elden». Se Sämmtl. Chem. Werke Berlin 1793. I. s. 232.

Några af de resultater, BERGMAN erhöll, reducerade till nu\'da mått, synas af följande tabell, der första kolumnen inne-håller antalet kubikcentimeter gas som utvecklats af I gram jern, andra kolumnen den tid som dertill åtgått. 1)

Jernsort.	Svafvelsyra.		Saltsyra	
ocinsoit.	ke.	min.	ke.	min.
Grått tackjern från Löfsta:	344	45	344	40
Halfveradt d:o från samma blåsning	316	45	316	30
Smidesjern, beredt af föregående	400	15	400	10
Smidesjern från Forsmark	408	15	408	10
Stål af föregående jern	384	10	384	5
Tackjern från Brattfors	328	20	328	10
Smidesjern, beredt af föregående	408	10	408	10

Af dessa undersökningar drar nu BERGMAN sina slutsatser. »Svafvelsyra och saltsyra utveckla lika volymer bränbar gas af lika vigtsmängder jern af samma sort, men på mycket olika tid, så att den förra behöfver vida längre tid än den senare.»

»Jernets art och beredningssätt deremot inverka i hög grad på den utvecklade gasvolymen. Denna, och således äfven flogistonhalten, är störst för smidesjern, minst för tackjern, för stål ligger den emellan.»

»Gränserna för godt tackjern äro 304—384 kc., för stål 360—384 kc., för godt stångjern 384—408 kc. Tackjern, tillverkadt af en och samma malm, gifver desto mindre bränbar gas, ju sparsammare kol användts vid dess smältning.»

BERGMAN undersökte äfven resterna af jernet, hvilka ej voro lösliga i svafvelsyra. Han uttvättade, torkade och vägde dem samt erhöll:

100 delar Nödsatt tackjern fr. Löfsta gåfvo — 4,0 del. återst.

»Tackjern lemnar alltså största resten och nödsatt mera än hårdsatt; stål lemnar mindre och smidesjern föga eller intet.»

<sup>1)</sup> Ibid. sid. 11 o. följ.

Öfvers. af K. Vet.-Akad. Förh. Årg. 44. N:o 3.

168 bäckström & Paijkull, upplösning af jern i syror.

»Resten af tackjern är fjällig, glatt, svartbrun och smörjig; glödgad i proberugn blir den hvit och aftar mer eller mindre i vigt. Det som återstår i pulverform är kiselsyra (»siliceæ naturæ reperitur»)».

»Resten förmår reducera jern ur jernoxid, och detonnerad med salpeter ger den kolsyra».

»Dessa egenskaper visa mer än nog att resten är af grafitisk natur».  $^{1}$ )

Redan nu efter BERGMANS undersökningar var man så långt kommen, att man kände de stora volymsdifferenserna mellan den af tackjern, stål och smidesjern och, hvad mera är, mellan den af hvitt och grått tackjern utvecklade gasen; man kände äfven till den bestämda skilnaden i mängd mellan de i svafvelsyra olösliga rester, som de olika jernsorterna lemna.

BERGMAN fann ingen nämnvärd olikhet mellan de olika gaserna vid förbränning; han iaktog endast att lågans färg förändrades, när fosforhaltigt jern användes.

Året innan BERGMANS afhandling utkom hade enligt RINMAN<sup>2</sup>) HJELM i en till Kongl. Bergs-Collegium ingifven dagbok redogjort för några liknande undersökningar. Då likväl BERGMANS försök synas vara utförda med större noggranhet än HJELMS, inskränka vi oss till att i största korthet omnämna HJELMS resultat.

HJELM löste jernet i svafvelsyra, uppsamlade gasen och erhöll af

Segt smidt jern....414,72 kc. af 1 gr. jern.

Kallbräckt jern....409,20 » » » »

Stål........376,00 » » » »

Grått tackjern.....486,64 »³) » » »

Hårdsatt tackjern 331,76 » » »

<sup>1)</sup> Sid. 74 o. följ.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) "Försök till jernets historia». Sthlm 1782. II. s. 770. Dagboken finnes nu i kommerskollegii bibliotek.

<sup>3)</sup> Hjelms gasvolymer äro tydligen ej reducerade till 0° och 760 mm., men så stora volymer äro dock ej möjliga, den största af oss observerade volymen var 398,8.

HJELM gjorde äfven det vigtiga försöket, att, sedan gasen förbränts i en flaska, han stjelpte denna omvänd med mynningen i kalkvatten och genom dervid uppkommande grumling påvisade kolsyra bland förbränningsprodukterna. HJELM var sålunda den förste, som påvisade kolhalten hos de vid lösningen bildade gaserna.

Tre franska forskare Vandermonde, Berthollet och Monge behandla äfven dessa förhållanden i en gemensamt utgifven afhandling »Mémoire sur le fer considéré dans ses différens états métalliques». ¹) De känna och kritisera Bergmans undersökningar och åskådningssätt. I fråga om upplösningsfenomenets förklaring äro de komna ett steg längre än Bergman; de mena att jernet vid närvaro af syran förkalkas på bekostnad af vattnets syre (air dephlogistiqué); vätgasen (l'air inflammable) blir då fri och bortgår. Då den bränbara gasen — för att fortfarande begagna detta uttryck — alltså icke kommer ur jernet, utan uppstår genom vattnets sönderdelning, är dess mängd alltid proportionel med mängden af sönderdeladt vatten och således äfven med mängden af förkalkad metall. ²)

Då nu emellertid differenserna mellan de gasvolymer, som bildas vid upplösning af tackjern och smidesjern, äro för stora för att helt enkelt kunna förklaras såsom härrörande af olika jernhalt — tackjernets jernhalt beräknad af gasens volym skulle nämligen förhålla sig till smidesjernet ungefär som 4:5—, så antaga de att jernet icke är fullt utreduceradt i tackjernet, utan att detta håller en del syre i form af jernkalk. Tackjernet behöfver derför icke sönderdela så mycket vatten för att förkalkas som smidesjernet, hvilket innehåller litet eller intet syre.

Med denna teori stöta de emellertid genast på en svårighet, nämligen vid förklaringen, hvarför stål lemnar mindre gas än smidesjern. Förloppen vid ståltillverkningen (genom cementering) och vid malmreduktionen äro ju temligen liknande processer, om högre syrehalt i stålet än i smidesjernet kan alltså icke vara

<sup>1)</sup> Mémoires de l'Acad. des Sciences 1786.

<sup>2)</sup> Sid. 157.

tal. De nödgas derför söka en annan förklaringsgrund för dessa volymsskilnader. Denna söka de, riktigt nog, i en olikhet i kolhalten. Stål, finna de, lemnar vid upplösning en svart återstod — kol — smidesjern lemnar nästan ingen återstod. Stål håller alltså mera kol och således äfven mindre jern än smidesjern, bör alltså lemna mindre gas.

Deras häröfver gjorda försök visa emellertid att detta icke räcker till att förklara volymsdifferenserna, de måste alltså gå vidare. De hafva gjort den iakttagelsen, att de vid upplösningen afskilda kolflockarnes mängd är större under upplösningens gång än mot slutet; då dessa flockar icke lösas af svafvelsyran t. o. m. vid kokning, måste flockarne hafva upplöst sig i den bränbara gasen. Denna gas, finna de äfven, är specifikt tyngre (deras uppgift »nära två gånger» torde dock vara oriktig) än den rena vätgasen, erhållen genom direkt sönderdelning af vatten.

Här kommer dem en vigtig upptäckt af BERTHOLLET väl till pass. Han har nämligen iakttagit — den första kvantitativa förbränningsanalysen å dessa gaser — 1:0 att »antändbar luft, som haft tillfälle att upplösa kol och eger en stor specifik vigt, behöfver mera syre för att förbrännas, än om den hade varit ren»; 2:0 att »om man uppskattar mängden af den syrgas, som åtgått för att förbränna kolet, efter mängden af bildad kolsyra (air fixe) och subtraherar denna från hela den åtgångna syrgasvolymen och af återstoden, som användts för att förbränna vätet, beräknar dettas volym, denna beräknade volym är större än volymen af den använda gasen». ¹) Genom upptagandet af kol har alltså en kondensation af vätet egt rum.

Förklaringen öfver hvarför stål ger mindre gas än smidesjern är nu gifven: »1:0 emedan stålet håller mera kol och alltså mindre jern; 2:0 då den af stålet utvecklade gasen har stått i beröring med mera kol än den af smidesjern utvecklade haft tillfälle att göra, så har den upplöst mera kol och derigenom aftagit i omfång på samma gång den tilltagit i täthet.»

<sup>1)</sup> Sid. 170.

Skulle nu icke, fråga de vidare, denna förklaring kunna vara tillräcklig för att säga oss orsaken till volymsskilnaderna mellan de gaser som utvecklas af tackjern och stångjern, så att man sluppe taga sin tillflykt till en ofullständig utreducering af jernet? Nej, »då man iakttager, att det hvitaste tackjernet, som icke innehåller märkbart kol (!) och vid sin upplösning icke efterlemnar någon svart återstod, just är det, som ger minsta mängden gas, så måste man medgifva att åtminstone hvitt tackjern håller syre» <sup>1</sup>).

Alldenstund de utgingo från den åsigten att allt kol, som fans i jernsorterna, var af grafitisk natur, och icke kände till jernets kemiska föreningar med kol, drefvos de alltså att fasthålla sin hypotes om en syrehalt i tackjernet i stället för att utsträcka sin temligen rigtiga åsigt om förhållandet mellan stål och smidesjern äfven till tackjernet.

Deras gasmätningar öfverensstämma på det hela taget med BERGMANS och framhålla särskildt skilnaderna mellan grått och hvitt tackjern. Några af deras resultater (de löste jernet endast i svafvelsyra) meddelas här, reducerade till kc. af 1 gr. jern vid 0° och 760 mm.²)

Jernsort.	Ke.
Grätt tackjern från Guérigny	394,s
Smidesjern af föregående	420,1
Stål af detta jern, cementeradt af dem sjelfva-	408,3
Svenskt jern, mycket smidigt	429,1
Stål af detta jern, cementeradt af dem sjelfva	401,9
Mycket grått kanontackjern från Liège	415,4
Hvitt tackjern från Hüttenberg.	333,9
D:o från Wolfsberg	331,6
Mycket hvitt tackjern	327,7

<sup>1)</sup> Sid. 176.

<sup>2)</sup> Deras tal äro angifna i volymer af 1 once dest. vatten, utvecklade af 100 grains af jernet och reducerade till 12° R. och 28 parisertums tryck. De anmärka (sid. 164) mot Berghan, att han icke omnämner de försigtighetsmått han tagit för att undvika de två felkällor, som ligga i temperatu-

Proust¹) iakttog att när tackjern löses i svafvelsyra eller saltsyra bildas en tung, illaluktande olja, som upptages af alkohol, men åter afskiljes derur af vatten. I en senare afhandling²) förmodar han att den utvecklade gasens lukt härrör af upplöst sådan olja; ett förbränningsförsök — stridande mot alla andras och således antagligen temligen groft utfördt — visar dock att 4 vol. af denna gas, förbrända med 8 vol. syrgas, förtärde blott 2 vol. deraf, alltså icke mer än ren vätgas. Återstoden efter förbränningen grumlade icke kalkvatten, hvarför han förmodar att de oljartade delarne undgått förbränningen eller voro för obetydliga för att ge märkbar kolsyra.

VAUQUELIN<sup>3</sup>) ledde gasen genom klorvatten och fick då oljan och lukten aflägsnade; den bortgående gasen innehöll dock kol, hvilket bevisades med kalkvatten efter förbränning. Detta försök är vigtigt, emedan det visar att i den utvecklade gasen både funnos kolväten, som kunna bilda additionsprodukter med klor, och sådana, som icke kunna göra det, utan således äro mättade.

Ännu en af kemiens stormän har arbetat på detta område nämligen BERZELIUS<sup>4</sup>). Han uttalar sig mot »den temligen allmänt antagna gissningen om tackjernets syrehalt», förnämligast på grund af kolets stora frändskap till syre vid den temperatur, vid hvilken tackjernet framställes. Synnerligen vigtigt är det resultat han kommer till med afseende på den vid upplösningen af ett godartadt, manganhaltigt och, som det synes af hans beskrifning på resterna, sannolikt hvitt tackjern utvecklade gasens kolhalt. Genom ett föregående försök att exakt bestämma jernets kolhalt genom att upplösa det i smält salpeter och absorbera den bortgående kolsyran i kalkvatten samt sedermera väga det

rens och tryckets variationer. Bergman säger dock (De an. fer. sid. 11) att hans gasvolymer äro »rite diminutione correcti» fast troligen ej till  $0^\circ$  temperatur.

<sup>1)</sup> Journal de physique 1799 Aug. s. 155. Gilberts Ann. 24, s. 293.

<sup>2)</sup> Journal de physique 1806 Dec. s. 463. Öfversatt i Gehlers Journal 3 s. 395.

<sup>3)</sup> Öfvers. i Gehlens Journal 3 s. 392.

<sup>4) »</sup>Försök till tackjernets analys» Afh. i fysik och kemi utg. af Hisinger och Berzelius, Vol. III, s. 128.

erhållna kalciumkarbonatet hade han erhållit talet 3,96 proc. för jernets kolhalt. Han löste nu 5 gr. af samma tackjern i gasutvecklingsapparat med tillhjelp af lindrig värme. Den bortgående gasen uppsamlades öfver regnvatten och utgjorde 65 kbt (motsv. 340,2 kc. af 1 gr.). Gasen brändes i syrgas och gaf 1,03 gr. kolsyrad kalk, motsvarande 2½ proc. kol, då kolsyran uppfångades af kalkvatten. Apparaten blef dock vid detta prof inuti öfverdragen med »ett stinkande fett», lösligt i alkohol. »Man finner således», fortsätter han, »att i gasen omöjligen hela jernets kolhalt kunde innehållas; utom det att vid gasens förbränning de sista portionerna säkerligen af den i så stor mängd bildade kolsyran hindrades att fullt förbrinna, hvilket lågans förändrade färg också tycktes utvisa»¹).

Detta resultat, att icke allt det kemiskt bundna kolet bortgår som kolvätegas, skall återfinnas bland de slutsatser, till hvilka vi hafva kommit.

I sin "Handbuch der Eisenhüttenkunde" ) kritiserar Karsten Vandermonde's, Berthollet's och Monge's hypotes om en syrehalt i tackjernet och gifver en rigtig förklaring öfver hvarför hvitt tackjern gifver mindre gas än grått. "Det gråa tackjernet eller det med grafit förbundna jernet måste utveckla vida mera gas än det hvita, emedan det senare håller kolet i en sådan förbindelse, att vid upplösning i syror mycket mera kolvätegas utvecklas, hvilken i samma volym håller mera väte än den rena gasen." En annan omständighet af vigt: "Utom kolvätegasen bilda sig äfven andra, icke gasformiga produkter, hvilka sannolikt bestå af syre, väte och kol och blott kunna bildas, då kolet befinner sig i en sådan förening med jernet, som det gör i det hvita tackjernet och i det härdade stålet."

Efter Berzelli försök har, såvidt vi kunnat upptäcka, ingen volumetrisk bestämning gjorts på de vid upplösningen utvecklade gaserna. Det återstår blott att nämna några afhandlingar, hvilka innehålla analyser på de bortgående gaserna.

<sup>1)</sup> Sid. 147.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) 2 uppl. Berlin 1827, sid. 255.

Hahn¹) ledde en gas, beredd genom upplösning af hvitt tackjern, flera veckor genom en ammoniakalisk kopparkloridlösning utan att erhålla någon fällning af acetylenkoppar. Leddes den deremot genom brom, absorberades kolvätena af etylenserien, och en tung vätska erhölls, som vid kokpunktsbestämning visade sig vara en blandning af bromiderna till kolvätena af denna serie med 2—6 kolatomer. Vid senare gasanalyser absorberades dessa kolväten med svafvelsyra enligt Bunsens metod; återstoden exploderades med syrgas, och dervid bildad kolsyra absorberades. Hahn erhöll då af 100 vol. använd gas

	$C_nH_{2n}$ ,	dessuto	m CO <sub>2</sub>
Spegeljern	3,40		7,90.
Hvitt tackjern	1,26		ej best.
Grått tackjern	0,36		0,30.
D:o	0,28		0,41.
Kolfattigt spegeljern	1,60		3,97.

Af dessa analyser, liksom förut af VAUQUELINS, framgår alltså att de bildade kolvätena hufvudsakligen tillhöra paraffinoch etylenserierna.

Olika bestämningar medelst explosion på hela kolhalten i gasen gåfvo mycket olika resultat, så lemnade 100 delar gas 19,5; 23,4; 26,4; 26,6; 40,2 delar kolsyra, hvilket han, sannolikt åtminstone delvis rigtigt, förklarar genom att en varierande mängd kommer med af de lågt kokande kolvätena:

$$\begin{array}{cccc} C_5H_{10} & kokp. & 35^{\circ} \\ C_6H_{12} & » & 55^{\circ} \\ C_7H_{14} & » & 95^{\circ} \end{array}$$

hvilka påvisades genom experimentet med brom. Oljan, redan omnämnd af Proust, fann han likaledes tillhöra etylenserien med kokpunkter och molekylarvigter, som visade närvaron af kolväten med mellan 7—16 atomer kol.

S. Cloez<sup>2</sup>) fann oljan till större delen bestå af oktylen; i bromflaskan uppsamlades mest propylen-, heptylen- och oktylen-bromider. Mjukt tackjern gaf ingen olja

<sup>2</sup>) J. B. s. 304.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 1864, band. 129, s. 57.

ÖFVERSIGT AF K. VETENSK.-AKAD. FÖRHANDLINGAR 1887, N:o 3. 175

Skälet, hvarför vi gifvit denna utförliga historik, har varit det, att vi trott oss, då de förnämsta af dessa undersökningar äro öfver hundra år gamla, kunna antaga att de icke varit bekanta för mer än ett fåtal. Vi ha äfven hoppats att genom att meddela en så fullständig literaturöfversigt som möjligt kunna underlätta kommande arbeten.

Vi gå nu att redogöra för våra egna undersökningar och vilja då till en början beskrifva de af oss använda apparaterna jemte deras handhafvande.



Fig. 1.

Den af oss först använda apparaten (fig. 1) består af ett profrör, tillslutet af en med tre hål genomborrad kautschukpropp. För att fullkomligt täta alla springor omgifves proppens öfre del af ett afsprängdt profrör, så att litet kvicksilfver kan slås ofvanpå proppen. Röret b med klämmaren  $\beta$  leder den utvecklade gasen till en graderad behållare — vid våra försök en Luhmes apparat för bestämmande af kväfve —, fyld med destilleradt vatten; röret a med klämmaren a står medelst en slang i förbindelse med ett glasrör, nående ända till botten af en kolf, innehållande mycket utspädd svafvelsyra (eller klorvätesyra), hvilken kan

höjas och sänkas medelst ett stativ. I det tredje hålet är underifrån eller öfverifrån - instucken en liten glaskapsel, bestående af ett i ena ändan tillsmält kort glasrör, som innehåller det invägda jernet. Denna glaskapsel kan temligen lätt nedstötas ur proppen med tillhjelp af glasstafven c.

Vid försökets början intages litet af den utspädda syran i profröret, hvarpå såväl profrörets som svafvelsyrekolfvens innehåll bringas till kokning för att utjaga i vätskan absorberad luft.' Klämmaren  $\alpha$  är härvid sluten. Den af vattenångan ur profröret utjagade luften får samla sig i LUHMES rör.

När luften anses fullkomligt bortkokad ur svafvelsyran, öppnas klämmaren α, kolfven höjes, och vattenbehållaren till LUHMES Härigenom suges svafvelsyran från kolfven in i rör sänkes. profröret och slutligen genom röret b, dervid drifvande den i dessa befintliga luften framför sig. När vätskan nått kvicksilfret i Luhmes-röret, stänges klämmaren  $\beta$ , och den i röret uppsamlade luften utdrifves. — Stanna vid utdrifningen några luftblåsor nedanför kautschukproppen, afbrytes sugningen genom stängande af  $\alpha$  när svafvelsyran nått ungefär till  $\beta$ , hvarpå luftblåsorna genom lutning på profröret förmås att uppstiga i b, och sugningen fortsättes. — Hela apparaten med rörledningar är nu fylld med varm, utspädd svafvelsyra.

Nu nedstötes glaskapseln, och gasutvecklingen börjar 1). Klämmaren  $\beta$  är fortfarande stängd, hvarför den bildade gasen tränger en del af vätskan genom röret a tillbaka till svafvelsyrekolfven. När så mycket vätska blifvit utträngd, att kokrum finnes i profröret, stänges  $\alpha$  och öppnas  $\beta$ , hvarigenom den härefter utvecklade gasen får uppsamlas i LUHMES rör.

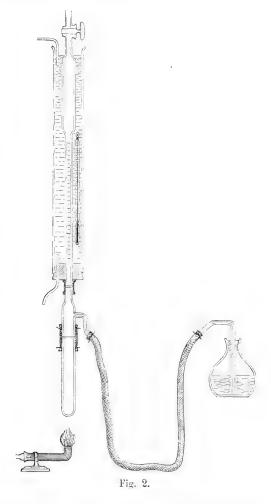
Upplösningen fortsättes nu under sakta kokning tills de som slutprodukt erhållna flockarna ej mera afge några gasblåsor. Svafvelsyran i kolfven upphettas ånyo till kokning och höjes, vattenbehållaren till Luhmes-röret sänkes,  $\alpha$  öppnas, och

<sup>1)</sup> Om man ej vill försumma den lilla luftvolym, som finnes i glaskapseln, kan man fylla denna med vatten.

ÖFVERSIGT AF K. VETENSK.-AKAD. FÖRHANDLINGAR 1887, N:o 3. 177

svafvelsyreströmmen fyller ånyo hela apparaten, trängande den utvecklade gasen in i det Luhmeska röret.

Då rörets temperatur kan antagas vara konstant och lika med rumstemperaturen, afläses gasens volym. — Skall gasen



sedan analyseras, drifves den från Luhmes-apparaten direkt in under gasanalysapparatens klocka. Vid alla våra experiment användes prof. Petterssons explosionsanalysapparat, utförligt beskrifven i Zeitschrift für anal. Chem. 1886 häft. 4.

Denna nyss beskrifna gasutvecklingsapparat användes förnämligast vid de första, af H. Bäckström utförda, bestämninningarna. Vid våra sedermera gemensamt företagna experiment, då största vigten lades på ett hastigt och enkelt utrönande af volymen, funno vi fördelaktigare att använda en modifikation af denna apparat (fig. 2).

Apparaten utgöres af ett profrör utan utböjd kant, på hvilket genom en vid kautschukslang är fästadt ett öfverstycke af samma vidd som profröret. Detta är upptill förenadt med ett graderadt rör, som kan omges med vatten, och står medelst ett sidorör och en temligen lång kautschukslang i förbindelse med en kolf, innehållande utspädd svafvelsyra eller saltsyra.

Sedan absorberad luft utkokats från svafvelsyran, insuges något svafvelsyra i profröret, så att ledningarna fyllas; kolfven höjes, och apparaten fylles med den heta utspädda syran ända till kranen, som derefter stänges. Kolfven sänkes något, en låga sättes under profröret, och kokningen fortsättes en stund för att utjaga de sista spåren af luft genom kokning under förminskadt tryck. Det graderade röret är härvid icke omgifvet af vatten. Den möjligen bildade lilla luftvolymen utdrifves på sätt som nyss är omtaladt, och, under det kranen ännu är öppen, nedsläppes jernet, kranen stänges hastigt, kolfven sänkes, och upplösningen börjar, understödd genom lindrig upphettning.

Då gasutvecklingen upphört, borttages lågan, och den uppsamlade gasmassan afkyles till konstant temperatur genom att omges med en ström af vatten, något som lätt åstadkommes genom att sätta nedre röret (se fig.) i förening med vattenledningen och det öfre med en häfvert, försedd med kran eller klämmare, hvarigenom af- och tillopp kunna regleras. Efter någon tid, då volymen blifvit konstant, afläses den med begge vätskenivåerna i jemnhöjd. — Genom höjande af kolfven kan gasen sedan med tillhjelp af ett litet omböjdt glasrör, som är lufttätt förenadt med mätrörets öfre öppning, indrifvas i gasanalysapparaten.

Den nu beskrifna apparaten erbjuder det företrädet framför den förra att den är enklare och lätthandterligare. Den har

deremot den olägenheten, att, vid utdrifvandet af det sista spåret luft, och sedan gasutvecklingen upphört, kokningen, som icke kan fortplanta sig upp genom det smala röret, försiggår stötvis och med stora bubblor. Det härigenom hastigt varierande trycket i apparaten gör att alla förbindningar och slangar måste vara ytterst täta och kautschuken af prima kvalitet för att undvika insugning af luft. - Experimentet kan äfven betydligt fördröjas, genom att de ännu jernhaltiga kolflockarna af kokningen föras upp i det smala röret, der gasutvecklingen försiggår långsammare. — Den först beskrifna apparaten lider i mindre grad af dessa begge olägenheter, hvarjemte den erbjuder den fördelen, att gasbehållaren är skild från gasutvecklingsapparaten, hvarigenom gasbehållare lätt kan vexlas, och således hur stora gaskvantiteter som helst kunna uppsamlas; den torde särskildt vara användbar för den som eger en Luhmes apparat och icke vill anskaffa den andra apparaten.

Att närmare ingå på smärre praktiska detaljer vid utförandet, hålla vi icke för nödigt; de torde lätt inses vid en blick på figuren och genom någon öfning.

Det af oss i den senare apparaten, som användts vid flertalet försök, använda mätröret hade en öfre vidare del, rymmande 51,65 kc., den smala delen af röret var graderad i  $^{1}/_{10}$  kc. och rymde 35 kc. Till upplösningar kunde derför endast 0,15—0,25 gr. jern användas, ett litet fel vid mätningen af volymen kommer derför att mångdubblas vid beräkningen af gasvolym utvecklad af 1 gr. jern. — Jernet användes i form af smärre bitar, sönderklippt tråd, bleck eller pulver, i sista fallet inneslutet i en liten glaskapsel. — För gasanalysen användes en alikvot del af 10 à 11 kc.

Innan vi ingå på att närmare redogöra för våra resultat, vilja vi meddela några allmänna rön. De syror, som användts för upplösningen, hafva varit svafvelsyra och klorvätesyra; de gåfvo, som redan BERGMAN påvisat, samma volym gas, men på olika tid, i det klorvätesyran löser jernet fortare. Detta gäller dock endast för små halter af kemiskt bundet kol; icke för

större, som tydligt framgår af med särskildt afseende härpå gjorda försök med tackjern af 3,87 % C. (n:o XVII i följ. tabell), då saltsyra lemnade afgjort större volym och kolhaltigare gas än lika stark svafvelsyra lemnade. BERZELIUS¹) anför detta såsom ett faktum, i strid mot alla föregående iakttagare, och utan att anföra något exempel eller bevis. — Olika koncentration af syran synes icke hafva något inflytande, åtminstone icke vid så stor utspädning som vi begagnat, utgörande för svafvelsyra 1 på 15 till 1 på 25 (volymer), — den senare utspädningen vid flertalet försök — och för klorvätesyra 1 af sp. v. 1,124 på 4 till 5 vatten. — Försök att påskynda gasutvecklingen genom jernets inläggande i platinanät eller tillsättande af några droppar platinaklorid hade önskad påföljd, men den utvecklade gasvolymen blef något för liten, möjligen beroende på en absorbtion af vätgasen i den platinametall, som fans eller utfäldes.

Då lösningen försiggår utan lufttillträde, hade vi tänkt förbinda dessa experimenter med titreringsbestämning af jernet medelst kaliumpermanganat. De resultat som erhöllos voro dock varierande och i allmänhet för höga. Förklaringen härtill söka vi i att en del af kolet finnes löst i vätskan i form af någon organisk förening, hvilken verkar reducerande och har en egendomlig lukt. Detta bestyrkes af att lukten försvann under titreringen, t. o. m. innan färgning inträdt.

Nedanstående tabell innehåller de resultat, till hvilka vi kommit. I midten af tabellen är upptagen jernsorten som användts, dessutom möjligen gjord grafitbestämning och andra anmärkningar; till venster angifves jernets nummer och totala kolhalt, till höger antal kubikcentimeter gas, utvecklade af 1 gr. jern, den i gasen funna kolhalten beräknad som procent af jernet, samt slutligen den syra som användts för upplösningen.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) l. c. sid. 132.

Total- proc. C.	N:r.	Jernsort.	Kc. af 1 gr. jern.	Proc. C som gas.	Syra.
0,00		Rent jern (at v. 55,91) skall utveckla	399,6		
0,11	I	Eggertz normaltråd	398,7		$\mathrm{H_2SO_4}$
1			398,8	_	»
0,20	II	Jerntråd	396,9		»
			396,5	_	»
0,26	III	Eggertz normaltråd	392,0	_	»
1			392,4		»
			392,5	0,180	HCl !
			393,6	0,165	»
0,50	IV	Bofors jerntråd	378,5	0,346	$\mathrm{H_2SO_4}$
0,60	V	Bofors jerntråd	386,3	0,356	HCl
0,60	VI	Eggertz normaltråd	386,4	0,587	$\mathrm{H_2SO_4}$
			387,2	0,582	n
		(med platinaklorid)	377,9	0,551	HCl
		»	369,1	_	,,
0,60	VII	Jern	391,3		$\mathrm{H_2SO_4}^+$
			390,1		))
1,00	VIII	Bofors jerntråd	356,0	0,242	,,
			354,0	-	))
1,00	IX	Bofors stål	372,3	- i	HCl +
1,00	X	Bessemerstål med 0,13 proc. grafit	383,2	0,776	$\mathrm{H_2SO_4}$
			380,2	0,645	))
1,036	XI	Fagersta jern	373,0		,,
			374,8		» I
1,30	XII	Eggertz normaltråd	351,2	0,457	))
1			353,3	0,492	HCl
			359,2		2)
1,60	XIII	Stål	367,2		$\mathrm{H_2SO_4}$
3,28	XIV	Hvitt tackjern med 0,11 proc. grafit	297,s	1,94	HCl
			298,4	2,12	נו
3,44	XV	Stålämne med 0,89 proc. grafit	296,7		$\mathrm{H_2SO_4}$
3,80	XVI	Grått tackjern med 3,45 proc. grafit	383,3		))
1			384,7		n
3,87	XVII	Hvitt tackjern	295,7	2,245	))
			290,s	2,276	))
			282,8	2,235	))

Total- proc. C.	N:r.	Jernsort.	Kc. af 1 gr. jern.	Proc. C som gas.	Syra.
,		·	309,5	2,546	HCl
			311,1	2,552	3)
3,90	XVIII	Grått tackjern med 3,55 proc. grafit	372,0		$\mathrm{H_2SO_4}$
1			373,4	_	))
4,24	XIX	Hvitt tackjern	296,3	2,806	HCl
6,37	XX	Tackmanyan med 84,30 proc. Mn, 7,72 proc. Fe. Ingen grafit	287,5	3,80	$\mathrm{H_2SO_4}$

De af oss funna gasvolymerna ligga inom de redan af BERGMAN bestämda gränserna. Våra bestämningar af kolhalten bestyrka den af BERZELIUS gjorda iakttagelsen, att icke allt bundet kol kommer med i gaser, och dertill kunna vi lägga den observationen, att den del af kolet, som bortgår i form af kolvätegas, är icke proportionel mot halten af kemiskt bundet kol. Den af HAHN¹) angifna felkällan bör kunna elimineras genom användande af så lika temperaturer som möjligt vid intagandet af gas för analys, det kvarstår derför såsom ett faktum, att intet af oss undersökt jern har afgifvit hela sin halt af kemiskt bundet kol i gasform och icke heller en proportionel del deraf.

Vid åsynen af dessa stora skilnader i volym mellan de gaser, som utvecklas af olika jernsorter, uppgående till öfver  $^{1}/_{4}$  af hela gasens volym för en variation af endast 3 proc. i halten af kemiskt bundet kol, uppställer sig ovilkorligen den frågan »skulle icke häraf kunna fås en metod, att utan analys, endast genom en enkel volymsbestämning, erhålla halten af kemiskt bundet kol?» — Besvarandet af denna fråga har föresväfvat oss under dessa undersökningar såsom ett mål; vi hafva dock måst, åtminstone för närvarande, uppgifva tanken på utarbetandet af en sådan metod. Liksom förut är visadt för det i gasen bortgångna kolet, är nämligen icke heller den utvecklade gasvolymen proportionel mot halten af kemiskt bundet kol. Approximativt kan man i allmänhet sluta till kolhalten af gas-

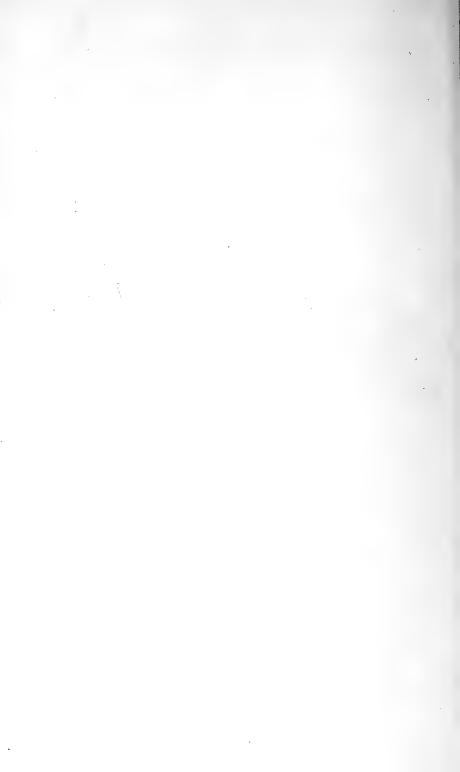
<sup>1)</sup> Se denna afh. sid. 174.

öfversigt af K. vetensk.-akad. forhandlingar 1887, N:o 3. 183

volymen, men alls icke ens tillnärmelsevis noggrant. Så gaf t. ex. Bofors jerntråd med 0,5 proc. C endast 379 kc., då jerntråd med 0,6 proc. C från samma bruk, som borde gifva mindre, gaf 387 kc.

Slutsatsen af dessa begge omständigheter kan endast blifva den, att det kemiskt bundna kolet är bundet på flera olika sätt hos samma jern. En del af detta kol bortgår derför som kolvätegas, en annan del stannar deremot i lösningen. Af våra undersökningar framgår vidare att den i lösningen kvarstannande delen af kolet håller med sig stora vätgaskvantiteter förenade, hvilket förorsakar en stor minskning i den bildade gasvolymen.

Vi anse det dock icke ligga utom möjlighetens gränser, att genom något förfaringssätt bringa de olika kolarterna i ett proportionelt, bestämdt förhållande hos olika jern, och lyckas detta, skall man kunna använda den utvecklade gasens volym såsom en noggrann måttstock på det kemiskt bundna kolet.



Öfversigt af Kongl. Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar 1887. N:o 3. Stockholm.

Meddelanden från Stockholms Högskola. N:o 57.

Om härdningens inflytande på de vid stålets upplösning i syror bortgående gasformiga produkternas volym och sammansättning.

### Af Gunnar Paijkull.

[Meddeladt den 9 Mars 1887 genom L. F. Nilson.]

Af föregående uppsats framgår, att volumen af den gas, som utvecklas vid olika jernsorters upplösning i utspädda syror, visserligen befunnits vara mindre ju större jernets halt af s. k. kemiskt bundet kol är, så att t. ex. ett tackjern som innehåller en totalmängd af 3,28 proc. kol gaf 297,8 cc. gas på 1 gram jern eller  $^3/_4$  af den volum som en lika vigtsmängd rent jern skulle utvecklat, och att en kolhalt af endast 0,26 proc. eller t. o. m. 0,11 proc. kan förorsaka en märkbar och mätbar förminskning uti den utvecklade gasvolumen, men att å andra sidan denna förminskning ej är proportionell med kolhalten. Så kunna t. ex. tvenne stålarter af lika, eller nästan lika kolhalt gifva mycket olika mängder gas. Jag erinrar om det i förra afhandlingen citerade exemplet.

För att finna förklaringen till denna oregelbundenhet, företog jag mig, på uppmaning af professor PETTERSSON, att närmare studera, huruvida den bearbetning jernet före upplösningen undergått genom härdning, afhärdning eller hamring vid vanlig temperatur utöfvade något inflytande på qvantiteten eller qvaliteten af den gas, som jernstycket sedan utvecklade, då det upplöstes i syror.

Anledning att förmoda, att dylika processer, i synnerhet härdning, inverka förändrande på jernets bundna kol förefans uti de erfarenheter, som RINMAN, EGGERTZ, SÄRNSTRÖM, OSMOND och WERTH m. fl. gjort vid tillämpningen af de analytiska kolbestämningsmetoderna å olika slag af stål och kolfattigt jern; erfarenheter, hvilka föranledt dessa vetenskapsmän att skilja mellan 2 arter af bundet kol uti stålet; cementkol och härdningskol.

En kort framställning af åsigterna härom må tjena som inledning till denna uppsats.

Den förste, som uppmärksammat härdningens inflytande på de produkter, som bildas vid ståls upplösning i syror, synes hafva varit C. J. B. KARSTEN.

I hans Handbuch der Eisenhüttenkunde 2 Aufl. Berlin 1827, 1 § 216—217 påvisas en bestämd skilnad uti förhållandet hos mjukt jern och stål, som löses i utspädd saltsyra och svafvelsyra under qvarlemnande af en svart grafitaktig, men likväl jernhaltig och magnetisk substans, och härdadt stål, hvilket löses vida långsammare af syror och lemnar ingen, eller vida ringare kolhaltig återstod.

CARON 1) underkastade denna fråga en närmare undersökning. Han löste 3 prof af samma cementstål i conc. saltsyra 1) i dess ursprungliga skick, 2) efter långvarig hamring, 3) efter härdning. Han fann, att den kolhaltiga återstoden var högst olika till kvantitet och beskaffenhet uti de 3 profven. N:o 1 efterlemnade 1,614 proc. återstod, innehållande 0,825 proc. C och 0,557 proc. Fe, N:o 2 lemnade 1,243 proc. återstod, hvaraf 0,56 proc. C och 0,445 proc. Fe, N:o 3, det härdade stålet, qvarlemnade en återstod, som endast bestod af kiselsyra. Han sluter häraf:

Att den mekaniska bearbetningen verkar i samma riktning som härdningen på stålets egenskaper, nemligen till en intimare förening mellan kol och jern. I samma mån som stålet förändras genom bearbetningen, i samma mån aftager den qvantitet kol som syran förmår afskilja derur. Uppvärmning och långsam

<sup>1)</sup> C. R. (1863) sid. 43.

afkylning åter verka i motsatt led mot härdning och hamring på stål. I en följande uppsats 1) från samma år uttalar han en bestämd åsigt öfver orsaken till att hamring delvis åstadkommer samma inverkan på stålet, som härdningen. Då stål efter glödgning plötsligt afkyles, underkastas det en häftig volumförminskning, »l'effet de la trempe sur le métal a donc eté de rapprocher brusquement les molécules les unes des autres par un mouvement tellement rapide, qu'il ressemble dans ses effets physiques au choc d'un marteau, agissant en même temps dans tous les sens. C'est ce choc qui produit la combinaison entre le fer et le charbon. La temperature a pour effet de dilater le metal et de donner aux molecules la mobilité nécessaire pour qu'elles puissent se reunir; le refroidissement rapide, en les rapprochant brusquement, produit la combinaison».

Carons resultat bekräftades af L. Rinman. 2)

Han fann vid upplösning af stål i saltsyra af 1,12 sp. vigt, att härdadt stål icke lemnade någon kolhaltig återstod, en erfarenhet, som äfven CARON förut gjort. Ohärdadt jern lemnar deremot en återstod af fint fördeladt kol, hvilken dock under vissa förhållanden (ifall upplösningen skett uti kokande syra och utan lufttillträde) vid fortsatt kokning kunde försvinna och bortgå i form af flygtigt kolväte (hvilket bevisar, att denna afskilda rest icke var grafit). Han sammanfattar sin åsigt härom i följande ord:

»Man har således tre former, under hvilka kolet i stål och i tackjern afskiljer sig, då dess utlösning sker med chlorvätesyra eller utspädd svafvelsyra, nemligen som grafit (ur tackjern), som kolbundet jern ur ohärdadt tackjern och stål (enligt CARONS undersökning) och som kolbundet väte utur härdadt tackjern och stål. Alla dessa former förekomma tillsammans hos ohärdadt tackjärn, de båda senare hos ohärdadt stål och tackjern och den sistnämnde hos härdadt stål och tackjern. Tills vidare kunde man ju kalla den del af kolet i ohärdadt

<sup>1)</sup> ibid. p. 210.

<sup>2)</sup> Öfversigt af K. V. Akad. Förh. 1865. p. 443.

stål, som under långsam lösning afskiljer sig, för cementkol och kolet i härdadt stål för härdningskol».

År 1862 offentliggjorde Prof. EGGERTS sin metod att kolorimetriskt bestämma kolhalten i jern, hvilken, delvis modifierad af uppfinnaren sjelf och andra, vunnit så vidsträckt användning vid analyser af stål och jernsorter för praktiska ändamål.

Metoden går som bekant ut på, att jemföra nyansen hos den färgade lösning, som uppstår vid jeruprofvets lösning i salpetersyra med färgen hos de lösningar, som uppstå af jernsorter af känd kolhalt. Det visade sig snart, att härdningen af jernet inverkade på utslaget af metoden. I en senare uppsats¹) anger prof. EGGERTZ, att härdadt stål färgar lösningen mindre än ohärdadt dylikt eller upphettas det härdade stålet ånyo till brunvärme, meddelar det den ursprungliga färgnyansen åt salpetersyrelösningen, och metoden anger alltså då åter samma procentiska kolhalt, som hos det ohärdade stålet före härdningen. Samma erfarenhet om härdningskolets olika förhållande mot cementkolet vid det Eggertzska kolprofvet hade gjorts redan 1872 af Särnström¹) och bekräftas af alla senare författare.

Denna uppfattning, enligt hvilken kolet i jern och stål existerar i tvenne olika former, nemligen dels såsom härdnings- dels såsom cementkol, torde för närvarande vara allmänt gällande inom vetenskapen. Den är utförligt framställd i en afhandling af ÅKERMAN i Jernkontorets annaler af år 1879, hvarest förf. påpekar, att samma orsaker, som åstadkomma härdningskolets förvandling i cementkol hos stål och vice versa, äfven åstadkomma analoga förvandlingar af kolet i tackjern.

»Det är bekant, att grått tackjern (som ej är för kiselrikt), kan genom smältning och derpå följande hastig afkylning förvandlas till hvitt tackjern. Å andra sidan kan ett någorlunda kolrikt men ej allt för mangan- eller svafvelhaltigt hvitt tackjern genom smältning och öfverupphettning samt derefter följande utgjutning i en tillvärmd och nog långsamt afkylande form omvandlas i grått tackjern. Men det är för att till grått omvandla ett

<sup>1)</sup> Ännu en gång om kolbestämning i jern. Stockholm 1885.

hvitt tackjern af ofvan nämda beskaffenhet alldeles icke nödigt att omsmälta detsamma, utan större delen af dess bundna kol kan också endast genom en tillräckligt långvarig upphettning till stark gulvärme under utestängande af luften eller andra syrsättande ämnen omvandlas till grafit». — — —

»Likasom i tackjernet vid stark och långvarig upphettning kol afskiljer sig som grafit, så befordrar också upphéttning med långsam afsvalning cementkol-bildningen i stålet. Å andra sidan ökas vid det smälta tackjernets hastiga afsvalning och deraf härrörande häftiga sammandragning jernets halt af bundet kol, och på samma sätt orsakar hos det grafitfria stålet en hastig afsvalning eller en på annat sätt ernådd häftig sammantryckning cementkols innerligare förening med jernet, eller omvandling till härdningskol. Skillnaden är blott den, att cement- och härdningskols omvandling till hvarandra kan börja vid en jemförelsevis låg värmegrad, under det att grafitens omvandling till bundet kol och tvärt om endast kan ega rum vid en tackjernets smältpunkt någorlunda närliggande temperatur, ty sedan ett grått tackjern afsvalnat till rödvärme, kan slutafsvalningen göras huru häftig som helst, utan att grafithalten derföre minskas, och likaledes kan ett hvitt tackjern icke medelst blott rödvärme omvandlas till grått».

Nyare arbeten riktade, dels på mikroskopiska undersökningar af slipade och etsade plattor af härdadt, ohärdadt och kallhamradt stål, dels på kemisk analys af de kolhaltiga rester, som uppstå vid dessa jern- och stålsorters upplösning i utspädd saltsyra vid den positiva polen af ett Bunsenskt element (WEYLS metod) eller i salpetersyra (OSMOND och WERTH) eller i kaliumbikromat och svafvelsyra (ABEL och DEERING), hafva utvecklat teorien om kolets förekomstsätt i jern på ett särdeles anmärkningsvärd sätt.

Enligt dessa undersökningar (jag citerar företrädesvis Osmond och Werth's arbeten 1) skiljer man äfvenledes mellan cement-kol (carbone de recuit) och härdningskol (carbone de trempe).

<sup>1)</sup> Ann. des mines (1881). VIII p. 8.

Cementkolet befinner sig i stålet uti verklig förening med en del af jernet, hvilken bildar ett slags »cellväfnad» eller nät (reseau), i hvars maskor rent jern med det deruti upplösta härdningskolet (carbone de trempe) befinner sig inneslutet. Vid upplösning af härdadt stål i saltsyra efter Weyls metod återstår denna »cellväf», som till det yttre bibehåller utseendet och dimensionen af den ursprungliga stålbiten, såsom en massa af grå fjell innehållande jern och kol i kemisk förening, hvars atomistiska sammansättning man likväl icke lyckats med säkerhet bestämma. Genom härdningen ändras i väsentlig grad strukturen och beskaffenheten af denna cellväf, och den efter upplösning af härdadt stål återstående kolhaltiga resten består i öfvervägande grad af en svartaktig, amorf gelatinös substans. Återstoden efter ohärdadt, eller af härdadt stål innehåller endast föga deraf.

Härdningskolet förmodar OSMOND och WERTH vara upplöst i cellväfnadens jernkärnor (dessiminé dans les noyaux cellulaires) men icke kemiskt förenadt med jernet sjelft.

Vid upplösning af stål i syror (vare sig i saltsyra, salpetersyra, utspädd svafvelsyra och kromsyra) skulle härdningskolet till större eller mindre del bortgå i form af gasformiga produkter, under det cementkolet till större eller mindre del kvarlemnas olöst.

Deraf härleda sig det redan anmärkta förhållandet, att EGGERTZ kolorimetriska metod anger för liten kolhalt för härdade stålsorter, hvilka dock både i sitt ursprungliga skick och efter afhärdning gifva normal kolhalt vid kolorimetrisk undersökning. OSMOND och WERTH hafva bevisat detta genom analys å de gaser, som bortgå vid upplösning af stål af 0,85 proc. kolhalt i salpetersyra enligt EGGERTZ' metod.

I ohärdadt skick förlorade stålet 0,342 proc. C., som bortgick i form af gaser. Efter härdning 0,500 proc.

Någon metod att qvantitativt skilja härdningskol från cementkol finnes för närvarande icke.

Det är antagligt, att hvarje syra öfverför något af cementkolet i gasform vid stålets upplösning, och å andra sidan är det tänkbart, ehuru ej så sannolikt (se följande experimenter), att något af härdningskolet återstår bland den kolhaltiga resten efter upplösningen. Svårigheten att med syror såsom upplösningsmedel erhålla denna återstod af oföränderlig och konstant sammansättning ger stöd åt denna förmodan.

Huruvida och i hvad mån detta äfven är fallet vid användande af andra upplösningsmedel än syror (t. ex. HgCl2, jodlösning, ammoniumkopparklorid etc.) lemnar jag derhän. Man har emellertid hittills vid studiet af upplösningsmedels inverkan på jernets kol nästan uteslutande undersökt de kvarlemnade resternas mängd och sammansättning. Jag anser derför, att en undersökning på de vid upplösning bortgående gasformiga produkterna bör tjena till att komplettera och utvidga kännedomen om förhållandet mellan de olika kolarterna uti jernet. Att dessutom volumen och kolhalten af den utvecklade gasen ej nämnvärdt förändras, då icke oxiderande syror såsom saltsyra och svafvelsyra användas, eller då man varierar koncentrationen hos syrorna, förutsatt likväl, att de användas i utspädd form, vill det synas, som om den procent af jernets kolhalt, som bortgår i gasform, stode i bestämdt förhållande till härdningskolets mängd, om man äfven icke strängt kan bevisa att allt härdningskolet bortgår på detta vis, något, som dock alldeles ej är osannolikt. Jag hänvisar i detta fall till analyser af den gas, som bortgår vid upplösningen af härdad jerntråd af 1 proc. total kolhalt (från Bofors). Detta kol utgör i det närmsta 0,90 proc. d. v. s. 9/10 af totala kolhalten. Ohärdadt stål af samma sort utvecklar endast 0,2 till 0,3 proc. kol i gasform. Då man icke får antaga, att cementkolet skulle kunna genom härdningen alldeles försvinna ur stålet, (hvilket bevisas deraf, att äfven härdadt stål efter upplösning i utspädda syror efterlemnar en, om än mycket ringa rest), så torde man få medgifva, att det i stålet befintliga härdningskolet här i det närmaste om ej fullständigt uppgått i gasformiga föreningar. Äfven vid flera andra skarpt härdade jernsorter, har jag lyckats återfinna nära på hela den totala kolmängden vid gasanalysen.

Så gaf ett stål, som enligt analys höll 0,13 proc. grafit och 0,83 proc. bundet kol, vid analys 0,77 proc. i gasform.

Det är vida mer att befara, att det i gasform öfvergångna kolet ej endast härrör från härdningen, utan möjligen äfven från cementkolet, hvars förening med jern tyckes vara underkastad partiell sönderdelning af nästan alla lösningsmedel.

Huru härdningen inverkar på jernsorter af olika kolhalt synes af vidstående tabell.

Det visar sig af tabellen, att vid hvarje undersökt jernsort — den må nu ha högre eller lägre kolhalt — inverkar härdningen på följande sätt:

1). Den med syran utvecklade gasvolumen är större, än den, som utvecklas af ohärdadt eller afhärdadt jern.

De använda »ohärdade» jernprofven innehöllo till följe af beredningen tydligen både cement- och härdningskol (ehuruväl det förra i öfvervägande grad).

Den vid analyserna V. 1, 2, 3 använda jernsorten, som tillhörde den Eggertzska serien af Normaltrådar för kolorimetriska bestämningar, innehöll tydligen jemförelsevis mera härdningskol än de mjuka trådarne från Bofors.

Som tråden alltså kan betraktas såsom varande i ett slags halfhärdadt tillstånd, åstadkommer härdningen här en relativt mindre ökning af gasvolumerna. Äfvenledes bemärkes, att äfven efter härdningen en betydlig del af kolet måste befinna sig i form af cementkol, alldenstund det i gasform bortgående kolet före härdningen var 0,44 proc. à 0,51 proc. men efter härdningen är 0,83 proc.

Afhärdningen försiggick sålunda, att jerntråden inbäddades uti magnesia i en platinadegel med lock, hvilken upphettades i en ugn, der degeln sedan fick afsvalna. Dock torde knappast någon fullständig afhärdning egt rum enär jerntråden till följd af dess ringa tjocklek ganska fort måste afkylas. Sålunda erhölls endast en ringa minskning i gasvolum hos afhärdad tråd af 0,60 proc. C.

Hos det kolrikare jernet i analyserna V, utföll skillnaden större. Oaktadt det sätt jag använde, ingalunda var egnadt eller afsedt

			Ohärdad.	ત થ તે.	Härdad.	dad.	Afhärdad.	r d a d.
Analys.	Jemsort.	Kolhalt.	1 Gr. jern utvecklar gas vid 0° & 760 mm.	1 Gr. jern ger kol i gasform.	1 Gr. jern utvecklar gas vid 0° & 760 mm.	1 Gr. jern ger kol i gasform.	1 Gr. jern utvecklar gas vid 0° & 760 mm.	1 Gr. jern ger kol i gasform.
I. 1.	I. 1. Jerntråd fr. Bofors	0,3 %	393,8 cc.	0,0009 gr.	398,5 ec.	0,0018 gr.	1	1
જાં	d:0	?	î	0,0013 gr.	*	0,0018 gr.	1	
II. 1.	II. 1. Jerntråd fr. Bofors	0,50 %	384,9 cc.	0,0015 gr.	397,7 cc.	0,0035 gr.	1	
જાં	d:0	~		1	°	0,0034 gr.		
33,	d:o kallhamrad	0,50 %	380,4 cc.	0,0012 gr.		1		
4.	d:0 d:0	· ·	â	0,0013 gr.	1		1	
III. 1.	Jerntråd fr. Bofors	0,60 %	386,3 ec,	0,0034 gr.	395,0 cc.	0,0045 gr.	1	
જ	d:0	0	*	0,0038 gr.	\$	0,0044 gr.	1	
IV. 1.	Jerntråd fr. Bofors	1,00 %	356,0 ec.	0,0025 gr.	386,1 ee.	0,0088 gr.	382,4 ec.	0,0086 gr.
જ	d:0	6	a	0,0023 gr.	386,4 cc.	0,0088 gr.	ŝ	0,0086 gr.
ကိ	d:0	~	354,0 ec.	0,0016 gr.	e e	0,0077 gr.	ŝ	0,0066 gr.
₹	d:0	6	355,6 ec.					
5.	d:o kallhamrad	~	345,1 ec.	0,0012 gr.	1	1		
6.	d:0 d:0	~	345,4 ec.	0,0013 gr.	1			
V. 1.	Normaltråd (Eggertz)	1,30 %	359,2 cc.	0,0051 gr.	383,4 cc.	0,0083 gr.	374,5 cc.	
જાં	d:0	î.	353,3 cc.		384,3 ec.		377.7 cc.	
ಣೆ	q:0	~	351,2 cc.	0,0044 gr.	!	1	1	1

att återföra jernet till det ursprungliga tillståndet, visa likväl talen, hvilken skillnad som afsvalningshastigheten medför uti den utvecklade gasvolumens storlek.

2) Den i gasformiga föreningar öfvergående kolhalten är vida större än hos ohärdadt jern.

Det behöfver knappast tilläggas att den efter upplösningen återstående kolhaltiga resten befanns vara allt ringare i samma mån gasvolumen och procenthalten af det i gasform öfvergående kolet stegras genom härdningen.

I en vigtig omständighet afvika mina resultat från den nu gängse teorien.

Enligt CARON, ÅKERMAN m. fl. inverkar mekanisk bearbetning såsom hamring o. s. v. i viss grad härdande på stålet d. v. s. åstadkommer en ökning af härdningskolet på cementkolets bekostnad. För att pröfva detta uthamrades ståltrådar af 0,5 och 1 proc. af samma sort som tjenat till analysserierna II och IV på städ vid vanlig temperatur under en timmes tid, tills de antagit formen af en tunn stålplatta. Derpå upplöstes profven, och gasen analyserades.

3) Det kallhamrade stålet (se analys II. 3, 4 och IV. 5, 6) gaf afgjordt mindre gasvolum och mindre kolhaltig gas än det ursprungliga profvet och lemnade en anmärkningsvärdt stor svart återstod efter upplösningen.

Det synes häraf, som om mekanisk bearbetning utan uppvärmning snarare  $\ddot{o}kar$  cementkolet på härdningskolets bekostnad, än tvärtom.

Det bör anmärkas, att Osmond och Werth <sup>1</sup>) äfvenledes kommit till resultat som strida mot de hittills gällande åsigterna. Enligt deras försök har kall bearbetning i köld ingen inverkan på förhållandet mellan härdnings- och cementkol.

<sup>1)</sup> l. c. p. 34.

# ÖFVERSIGT

AF

## KONGL. VETENSKAPS-AKADEMIENS FÖRHANDLINGAR.

Årg. 44.

1887.

№ 4.

#### Onsdagen den 13 April.

#### INNEHÅLL:

Öfversigt af sammankomstens förhandlingar.	sid.	195
Rosén, En sats i teorien för konstanta elektriska strömmar	))	197
Rosén, Om Frölichs generalisation af Wheatstoneska bryggan	))	203
Sekreterarens årsberättelse	))	205
Skänker till Bibliotheket sid.	196,	228

Tillkännagafs, att Akademiens ledamot f. d. Statsrådet FREDRIK FERDINAND CARLSON med döden afgått.

På tillstyrkan af komiterade antogos till införande i Akademiens Handlingar följande afhandlingar:

- 1:0) »Theorie de l'induction unipolaire», af Hr EDLUND;
- 2:0) »Om Lias i sydöstra Skåne», af Fil. Doktor J. C. Moberg.

Berättelse hade blifvit afgifven af t. f. Förste Fiskeriassistenten Dr F. Trybom om den resa, som han i egenskap af Letterstedtsk stipendiat utfört inom Nordamerikas Förenta stater och Canada, för att taga kännedom om fiskets bedrifvande derstädes äfvensom om öfriga med fiskeindustrien sammanhängande förhållanden.

Hr Smitt redogjorde för innehållet af Dr Tryboms nyss omförmälda reseberättelse.

Hr WITTROCK meddelade för intagande i Akademiens skrifter dels en uppsats af ALIDA OLBERS: »Om fruktväggens byggnad hos Borragineerna» (se Bihang till K. Vet.-Akad. Handl.) och dels en uppsats af Hedvig Lovén: »Om utvecklingen af de sekundära kärlknippena hos Dracæna och Yucca» (se Bihang till K. Vet.-Akad. Handl.).

Sekreteraren öfverlemnade följande insända uppsatser: 1:0) »En sats i teorien för konstanta elektriska strömmar», af Docenten vid Lunds universitet A. Rosén\*; 2:0) »Om Frölichs generalisation af Wheatstoneska bryggan», af densamme\*; 3:0) »Beobachtungen über natürliche Corrosions-Erscheinungen und neue Krystallflächen am Adular von Schwarzenstein», af stud. A. Hamberg (se Bihang till K. Vet.-Akad. Handl.); 4:0) »Kristallografisk undersökning af två nya kolväten», af stud. H. Bäckström (se Bihang till K. Vet.-Akad. Handl.); 5:0) »Om tetartoëdri hos turmalin», af Magister W. Ramsay (se Bihang till K. Vet.-Akad. Handl.).

Genom anstäldt val utsågs Hr Key till Præses under det ingående akademiska året, hvarefter afgående Præses Hr Ångström nedlade præsidium med ett föredrag om vilkoren för en affärsmässig maskin- och manufakturtillverkning.

Följande skänker anmäldes:

## Till Vetenskaps-Akademiens Bibliothek.

#### H. MAJ;T KONUNGEN.

Danilewski, N. Darwinism. T. 1: 1-2. St. Petersb. 1885. 8:o.

Amsterdam. Gemeentebestuur.

TER GOUW, J. Geschiedenis van Amsterdam. D. 5: Text & Atlas. 1886. 8:o.

Berlin. K. Preussisches Meteorologisches Institut.

Ergebnisse meteorologischer Beobachtungen im Jahre 1885. 4:o.

Bonn. Naturhistorischer Verein der Preussischen Rheinlande, Westjalens und des Reg. Bezirks Osnabrück.

Verhandlungen. Jahrg. 43 (1886): H. 2. 8:o.

Budapest. Magyar tudományos akademia.

Mathematikai és természettudományi Közlemények. K. 20: 1, 3, 5; 21: 1, 1885. 8:o.

értesítő. K. 3: 6-9; 4: 1-6. 1885-86. 8:o.

Természettudományok értekezések. K. 14: 9; 15: 1,3-18(1884-85). 8:o. Matematikai » K. 11: 10; 12: 1-11 (1884-85). 8:o.

(Forts. å sid. 228.)

Öfversigt af Kongl. Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar, 1887. N:o 4.
Stockholm.

En sats i teorien för konstanta elektriska strömmar.

## Af A. Rosén.

[Meddeladt den 13 April 1887 genom E. Edlund.]

I afhandlingen Ȇber einige Gesetze der Vertheilung elektrischer Ströme in körperlichen Leitern» (POGGENDORFF's Annalen Bd. 89) har Helmholtz bevisat följande sats:

Om man i det inre af ett sammansatt, men icke elektromotoriskt verksamt system af ledare väljer två godtyckligt belägna ytelement a och b, och meddelar först a sedan b en lika elektromotorisk kraft, så går i det första fallet genom b lika mycket elektricitet som i det andra fallet genom a.

HELMHOLTZ har bevisat denna sats för det fall att ledarne äro homogena och isotropa. Jag skall här undersöka det fall, då de äro anisotropa och icke homogena.

Om V betecknar elektriska potentialen; X, Y, Z komposanterna af den elektriska kraften; u, v, w strömkomposanterna, har man följande ekvationer (se MAXWELL, Electricity and Magnetism, Part II, kap. 8):

$$X = -\frac{\partial V}{\partial x}, \quad Y = -\frac{\partial V}{\partial y}, \quad Z = -\frac{\partial V}{\partial z},$$
 (1)

$$u = a_{11}X + a_{12}Y + a_{13}Z$$

$$v = a_{21}X + a_{22}Y + a_{23}Z$$

$$w = a_{31}X + a_{32}Y + a_{33}Z$$
(2)

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0 \tag{3}$$

 $a_{11}$ ,  $a_{12}$  etc. äro koeficienterna för den elektriska ledningsförmågan. Vanligen har man  $a_{ij}=a_{ji}$ . Men för tunna metallblad som bringas i ett magnetiskt fält har man  $a_{ij}$  och  $a_{ji}$  olika enligt den allmännast antagna förklaringen af Hall's fenomen.

På samma sätt som man härleder Green's teorem, kan man erhålla följande likheter:

U och V äro två kontinuerliga entydiga funktioner af koordinaterna  $x,\ y,\ z,$  hvilkas första derivator öfveralt inom ett

visst slutet rum S äro ändliga;  $d\omega$  betyder ett element af detta rums yta; l, m, n äro cosinus för de vinklar, som den inåt dragna normalen till ytan bildar med koordinataxlarne; tripelintegralerna skola utföras öfver hela det slutna rummet, dubbelintegralerna öfver dess yta.

Antag nu ett godtyckligt system af ledare. I en yta a inom systemet antaga vi en elektromotorisk kraft verka, hvars storlek är E. V kalla vi det värde på den elektriska potentialen, som derigenom uppkommer. V är entydig och kontinuerlig öfveralt inom det rum som upptages af ledarne, utom att V i två oändligt närbelägna punkter på hvar sin sida om a antager värden, som skilja sig på E. Om u, v, w betyda komposanterna af den ström, som förorsakas af elektromotoriska kraften, har man ekvationerna (1), (2), (3) satisfierade. Vi beteckna med a' det rum, som inneslutes af en yta helt och hållet omslutande a och oändligt nära a. Om a' uteslutes har man öfveralt inom det rum som upptages af ledarne (enligt ekv. (3)):

$$\frac{\partial}{\partial x} \left( a_{11} \frac{\partial V}{\partial x} + a_{12} \frac{\partial V}{\partial y} + a_{13} \frac{\partial V}{\partial z} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( a_{21} \frac{\partial V}{\partial x} + a_{22} \frac{\partial V}{\partial y} + a_{23} \frac{\partial V}{\partial z} \right) 
+ \frac{\partial}{\partial z} \left( a_{31} \frac{\partial V}{\partial x} + a_{32} \frac{\partial V}{\partial y} + a_{33} \frac{\partial V}{\partial z} \right) = 0$$
(4)

Om l, m, n betyda riktningscosinus för normalen till en godtycklig yta, är den mot ytan vinkelräta strömkomposanten ul + vm + wn eller

$$-\left\{ (a_{11}l + a_{21}m + a_{31}n)\frac{\partial V}{\partial x} + (a_{12}l + a_{22}m + a_{23}n)\frac{\partial V}{\partial y} + (a_{13}l + a_{23}m + a_{33}n)\frac{\partial V}{\partial z} \right\}$$

$$(5)$$

Detta uttryck är altså = 0 för alla ledarnes fria ytor.

Antag nu i en annan yta b inom ledarsystemet verka en elektromotorisk kraft E'. Kalla U den elektriska potentialen och u', v', w' strömkomposanterna som förorsakas af E'. U är da entydig och kontinuerlig öfveralt inom ledarne, utom att U

i två oändligt närbelägna punkter på hvar sin sida om b har värden med den ändliga differensen E'. Mellan u', v', w', U har man samma ekvationer som mellan u, v, w, V. Om b' betyder det rum, som inneslutes af en yta omslutande b och oändligt nära b, så är U kontinuerlig öfveralt inom det rum som upptages af ledarne med uteslutande af b', och satisfierar öfveralt inom detta rum differentialekvationen (4). Om man i uttrycket (5) sätter U i stället för V, blir detta uttryck 0 för alla ledarnes fria ytor.

Vi sätta nu:  $a_{23}=a_{32}+2t_1,\ a_{31}=a_{13}+2t_3,\ a_{12}=a_{21}+2t_3;$  vidare:

$$\alpha = t_2 \frac{\partial U}{\partial z} - t_3 \frac{\partial U}{\partial y}, \quad \beta = t_3 \frac{\partial U}{\partial x} - t_1 \frac{\partial U}{\partial z}, \quad \gamma = t_1 \frac{\partial U}{\partial y} - t_2 \frac{\partial U}{\partial x}.$$

Tillämpa vi nu det generaliserade Green's teorem och taga till rummet S det af ledarne upptagna rummet med uteslutande af de tvänne oändligt små rummen a' och b', så erhålles:

$$\begin{split} &\iint U(ul+vm+wn)d\omega = \iint V(u'l+v'm+w'n)d\omega \\ &-2\iint V(\alpha l+\beta m+\gamma n)d\omega - 2\iiint V\Big(\frac{\partial\alpha}{\partial x}+\frac{\partial\beta}{\partial y}+\frac{\partial\gamma}{\partial z}\Big)dxdydz\,. \end{split}$$

Den del af integralen på venstra sidan, som sträcker sig öfver ledarnes fria ytor, är 0. För ytan af a' har uttrycket ul + vm + wn i två oändligt närbelägna punkter på hvar sin sida om a numeriskt samma värde, men med motsatta tecken, U har alldeles samma värde. Äfven denna del af integralen är således 0. För ytan af b' har äfven uttrycket ul + vm + wn i två oändligt närbelägna punkter på hvar sin sida om b numeriskt samma värde, men med motsatta tecken; men U har i dessa punkter värden med differensen E'. Värdet på denna del af integralen blir altså E'I, om I betyder  $\int (ul + vm + vn)d\omega$  utsträckt öfver ytan b, d. v. s. den elektricitetsmängd som i följd af den elektromotoriska kraften E i ytan a på tidsenheten passerar genom b. Första membrum i ekvationen är således

ÖFVERSIGT AF K. VETENSK.-AKAD. FÖRHANDLINGAR 1887, N:0 4. 201

=E'I. På samma sätt är första integralen i andra membrum =EI', om I' betyder den elektricitetsmängd, som på tidsenheten passerar genom ytan a i följd af den elektromotoriska kraften E' i ytan b. Om ingen af ledarne befinner sig i närheten af en magnet, har man öfveralt  $t_1=t_2=t_3=0$  och således  $\alpha=\beta=\gamma=0$ ; altså

$$E'I = EI'$$
.

Om altså E är =E' har man äfven I=I'. Den af Helm-Holtz bevisade satsen gäller följaktligen äfven för anisotropa och icke homogena ledare. Äro icke  $\alpha, \beta, \gamma = 0$  har man däremot

$$E'I = EI' - 2 \iint V (l\alpha + m\beta + n\gamma) d\omega - 2 \iiint V \left( \frac{\partial \alpha}{\partial x} + \frac{\partial \beta}{\partial y} + \frac{\partial \gamma}{\partial z} \right) dx dy dz.$$

Hrr Ettingshausen och Nernst hafva emellertid vid undersökningar öfver Hall's fenomen funnit att man äfven i detta fall har I=I' om E=E' (se Repertorium der Physik, 1887, häft. 2). Ofvanstående ekvation visar också att det så måste vara, åtminstone med ganska stor approximation. Vid undersökningarna öfver Hall's fenomen har man nämligen en mycket tunn metallhinna af liten utsträckning placerad i ett starkt magnetiskt fält, som är så likformigt som möjligt. I alla ledarne utom denna metallhinna har man då  $t_1=t_2=t_3=0$  och altså  $\alpha=\beta=\gamma=0$ . I följd af hinnans ringa tjocklek kan man antaga  $\alpha,\beta,\gamma,V$  hafva samma värden i två motstående punkter af hinnans yta; då nu l,m,n i dessa punkter hafva numeriskt lika värden med motsatta tecken, blir

$$\iint V(l\alpha + m\beta + n\gamma) = 0.$$

 $t_1,\,t_2,\,t_3$ äre funktioner af det magnetiska fältets intensitet; är detta likformigt, så äre  $t_1,\,t_2,\,t_3$  konstanta, och då har man  $\frac{\partial \alpha}{\partial x} + \frac{\partial \beta}{\partial y} + \frac{\partial \gamma}{\partial z} = 0; \text{ altså äfven i detta fall har man}$ 

$$E'I = EI'$$
.

Följaktligen gäller äfven då den sist betraktade händelsen medtages denna sats: Om en elektromotorisk kraft E verkande i en yta a af ett godtyckligt system af ledare förorsakar en ström af styrkan I genom en godtycklig yta b, så åstadkommer samma elektromotoriska kraft verkande i ytan b en ström af styrkan I genom a.

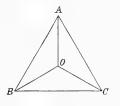
Öfversigt af Kongl. Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar 1887. N:o 4. Stockholm.

Om Frölichs generalisation af Wheatstoneska bryggan.

# Af A. Rosén.

[Meddeladt den 13 April 1887 genom E. EDLUND..]

Har man sex elektriska ledare förenade på det i figuren bredvid antydda sättet, och i ledningen BC ett batteri, i AO en galvanometer, kallas kombinationen en Wheatstone's brygga. Antag  $w_1,\,w_2,\,w_3,\,w_4$  beteckna ledningsmotstånden i  $AB,\,AC,\,BO,$ 



CO resp., så är det en känd sats att om  $w_1: w_2 = w_3: w_4$ , man icke har någon ström i ledningen AO. Härpå grundar sig användningen af WHEATSTONE's brygga för motståndsbestämningar. Samma relation mellan motstånden  $w_1, w_2, w_3, w_4$  eger äfven rum, om man i stället har batteriet inskjutet t. ex. i ledningen AB, och det befinnes att strömstyrkan i ledningen AO blir densamma vare sig ledningen BC är sluten eller afbruten. Härpå grundar sig Mance's metod för bestämningen af ett batteris ledningsmotstånd.

Herr O. Frölich har i Januarihäftet af Wiedemann's Annalen för innevarande år härledt följande sats, af hvilken de båda nämda äro speciella fall:

Om i det Wheatstone'ska strömskemat godtyckliga elektromotoriska krafter verka i alla sex grenarne, och vid slutandet och öppnandet af ledningen BC strömstyrkan i AO förblir oför-

ändrad, så har man mellan motstånden i de öfriga grenarne relationen  $w_1:w_2=w_3:w_4$  .

Denna sats följer, som jag skall visa, med lätthet ur satsen om den vanliga Wheatstone'ska bryggan.

Antag att, då ledningen BC är sluten, potentialdifferensen mellan punkterna B och C är E och strömstyrkan i ledningen AO är I. Då ledningen BC af brytes blir potentialdifferensen mellan B och C en annan, låt vara E', och strömstyrkan i ledningen AO i allmänhet en annan, låt vara I'. Genom att i ledningen BC införa en elektromotorisk kraft E'-E kunde man utan att afbryta ledningen hafva ändrat potentialdifferensen mellan B och C till E'. Efter denna förändring skulle äfven strömmen i AO blifva I'. Men denna nya ström är summan af den ström I, som man hade förut, och den ström, som i ledningen AO skulle förorsakas af den elektromotoriska kraften E'-E i BC, om inga andra elektromotoriska krafter funnes i ledningarna. Skall I' vara lika med I, d. v. s. om styrkan af strömmen i AO skall förblifva oförändrad då ledningen BC afbrytes, så skall följaktligen en elektromotorisk kraft anbragt i BC ej frambringa någon ström i AO. Men vilkoret härför är, enligt den vanliga satsen om Wheatstone's brygga, att  $w_1:w_2$  $= w_3 : w_4$ . Härmed är altså Frölichs sats bevisad.

Af detta räsonnemang följer tydligen äfven följande allmännare sats: Om, då en viss relation mellan motstånden i ett godtyckligt nät af ledare är uppfyld, en elektromotorisk kraft i en viss ledning A ej förorsakar någon ström i en viss annan ledning B, så kommer, då man har elektromotoriska krafter anbragta huru som helst i nätet och samma relation mellan motstånden är uppfyld, strömstyrkan i B att förbli densamma, vare sig ledningen A är sluten eller afbruten.

Berättelse om hvad sig tilldragit inom Kongl. Vetenskaps-Akademien under året 1886—1887. Af Akademiens ständige Sekreterare afgifven på högtidsdagen den 31 Mars 1887.

Under det år som förflutit sedan Vetenskaps-Akademien senast offentligen begick minnet af sin stiftelse, har hennes verksamhet i den allmänna och fosterländska odlingens tjenst ostördt fortgått. Hon har ock derunder fortfarande fått åtnjuta det upplysta och mäktiga hägn och understöd, som af ålder kommit henne till del från statsmakternas sida, och hvarförutan hon helt visst icke skulle hafva kunnat så, som skett, uppfylla sin höga bestämmelse och bland sina samsystrar i den bildade verlden intaga den aktningsbjudande ställning, som utan gensägelse tillkommer henne. Hennes första pligt vid detta tillfälle är derföre att högt erkänna och uttala sin tacksamhetsskuld till statens högsta vårdare.

Under året hafva utaf allmänna medel följande belopp blifvit för särskildt afsedda ändamål ställda till Akademiens förfogande eller på Akademiens underdåniga förord annorledes anvisade:

enligt Riksdagens beslut har dels det anslag, som utgår till det Naturhistoriska Riksmuseum till materiel, till inköp af sällsynta föremål samt till vetenskapligt biträde vid samlingarnes ordnande, blifvit förhöjdt med 500 kronor att användas till förhöjning af arvodet för den vid museets mineralogiska afdelning för närvarande anstälde Amanuensen, så länge han innehar

denna amanuensbefattning, hvarefter anslaget skall upphöra att utgå, äfvensom med 1,000 kronor på extra stat för innevarande år för inköp och insamling af naturalier vid den nybildade musei-afdelningen för arkegoniater och fossila växter och till bestridande af de med arbetena vid denna afdelning förenade utgifter, och dels det till Riksmuseum utgående anslaget till ritningars utförande blifvit tillfälligt ökadt med 1,000 kronor på extra stat;

jemväl enligt Riksdagens beslut har på extra stat blifvit anvisadt dels ett belopp af 3,000 kronor, utgörande återstående fjerdedelen af förut beviljadt anslag å 12,000 kronor till aflönande af räknebiträden åt Professor H. Gylden för numerisk tillämpning af en af honom utarbetad teori för himlakropparnes rörelser på vårt solsystems större planeter, och dels ett belopp af 4,000 kronor såsom understöd för fortsatt utgifvande under innevarande år af tidskriften »Acta mathematica»;

af under hand hafvande medel har Kongl. Maj:t täckts anvisa: ett belopp af 2,150 kronor åt statens, under Akademiens inseende ställda Meteorologiska Centralanstalt till godtgörelse åt Telegrafverket för väderlekstelegraferingen under förlidet år och till bestridande af andra dermed sammanhängande utgifter; 1,500 kronor såsom bidrag till anskaffande af skåp vid Riksmusei entomologiska afdelning för förvarande af nyförvärfvade dyrbara insektsamlingar; 300 kronor åt Professoren P. G. Rosén till bestridande af hans resekostnader såsom svenskt ombud vid en i Berlin sistlidne höst hållen internationel geodetisk konferens; 150 kronor åt Läroverkskollegan C. R. SUNDSTRÖM såsom fyllnadsbelopp till ett reseunderstöd, som blifvit honom utaf Akademien från Regnellska gåfvomedel tilldeladt för bevistande af en internationel ornitologisk konferens i Luzern;

af statsanslaget till resestipendier samt läroböckers och lärda verks utgifvande har Kongl. Maj:t på Akademiens underdåniga förord behagat tilldela f. d. Professorn vid Upsala universitet W. LILLJEBORG 800 kronor såsom understöd för fortsatt utgifvande af arbetet »Sveriges och Norges fiskar»; e. o.

Professorn vid samma universitet F. R. KJELLMAN 800 kronor för utarbetandet af en handbok öfver skandinaviska halföns hafsalger; Kandidaten C. F. Nyman 700 kronor för utgifvande af ett supplementhäfte till hans arbete »Conspectus floræ europeæ», samt Bibliotheksamanuensen G. Eneström 500 kronor för fortsatt utgifvande under år 1887 af tidskriften »Bibliotheca mathematica».

Såsom i Akademiens förlidet år afgifna årsberättelse angafs, skall, på grund af Kongl. Maj:ts nådiga föreskrift, den samling af etnografiska föremål, som blifvit hopbragt genom Amanuensen Dr. HJ. STOLPE under fregatten Vanadis' verldsomsegling, tillhöra svenska staten och förenas med statens redan befintliga, under Vetenskaps-Akademiens inseende ställda etnografiska samlingar, sedan densamma varit under en tid utställd till allmän förevisning i H. K. H. Arfprinsens palats. För detta ändamål har Kongl. Maj:t medgifvit, dels att en särskild lokal må förhyras för inrymmande af Vanadis-samlingen, dels ock att utaf hyresmedlen, som inflyta från statens egendom i qvarteret Grönlandet södra, må tillsvidare användas årligen ett belopp af 3,580 kronor till lokalens förhyrande och uppvärmning samt för städning och tillsyn, äfvensom för en gång en summa af 2,000 kronor till anskaffande af skåp, montrer, skärmar m. m. för samlingens ordnande. På grund häraf har i närheten af Akademiens hus en lägenhet om nio rum med tillhörande kök m. m. blifvit förhyrd och andra förberedande åtgärder blifvit vidtagna för ifrågavarande samlings inrymmande och uppställning. Emellertid har, efter hemställan af styrelsen för Göteborgs undervisningsfond och med Kongl. Maj:ts tillstånd, samlingen blifvit utlånad till Göteborg för att under Dr. Stolpes egen tillsyn utställas i dervarande konstutställningsbyggnad under Februari, Mars och April månader innevarande år, uteslutande på bekostnad och under ansvar af bemälda styrelse för Göteborgs undervisningsfond. Först under instundande Maj månad kan således samlingen hit återförväntas för att inordnas i de för densamma förhyrda lokaler.

Om vetenskapliga resor, som med understöd af Akademien blifvit under året inom landet utförda, har Akademien mottagit och låtit sig föredragas följande berättelser:

af Lektorn L. M. NEUMAN, som på Öland och Gotland studerat växtslägtet Viola och insamlat material till ett exsiccatverk öfver detta slägte;

af Docenten A. N. Lundström, som inom Upland, Helsingland och Dalarne anställt undersökningar öfver fanerogama vattenväxters biologi;

af Docenten CARL AURIVILLIUS, som vid Kristinebergs zoologiska station i Bohuslän gjort forskningar öfver Cirripedernas anatomi och utveckling;

af Docenten A. Wiren, som vid Kristineberg studerat hafsannelidernas anatomi och histologi;

af Fil. Doktor K. FRISTEDT, som äfvenledes vid Kristineberg undersökt spongiornas utveckling och växtsätt;

af Fil. Kandidaten H. Munthe, som studerat qvartsbildningarne på Gotland;

af Studeranden E. Mörtsell, som idkat geologiska studier och undersökningar i Vesterbotten; och

af Studeranden R. Tolf, som under resor i östra Småland anställt bryologiska forskningar.

Dessutom har Akademien mottagit berättelse om den resa, som t. f. Förste Fiskeri-Assistenten F. Trybom i egenskap af Letterstedtsk stipendiat, hvartill han af K. Landtbruks-Akademien varit utsedd, utfört inom Nordamerikas Förenta Stater och Canada för att taga kännedom om derstädes använda metoder och redskap för fiskets bedrifvande, äfvensom om sätten för fiskberedning, om fiskodlingsanstalterna samt försöken att acclimatisera främmande fiskarter, och andra förhållanden som med fisket ega sammanhang.

En angelägenhet, som under året påkallat särskild uppmärksamhet från Akademiens sida, har varit ordnandet af den Bergianska stiftelsen i dess nyförvärfvade egendom Haga-Freskati, dit stiftelsen hösten 1885 blef öfverflyttad. Detta ord-

nande har under året blifvit med all kraft bedrifvet efter en af Stiftelsens föreståndare uppgjord plan och har äfven ansenligt framskridit. Jordförbättring genom grunddikning, djupgräfning och gödning har verkställts å en betydlig del af egendomen. Vidsträckta trädskolor hafva blifvit anlagda. Ett större område har planterats med olika slag af bärbuskar. En ej obetydlig drifbänkgård har anordnats. Tvänne växthus, af hvilka det ena är afsedt hufvudsakligen för vin- och persikoodling, samt tre växtkaster hafva blifvit byggda. Bostäder för föreståndaren och eleverna, den förra jemväl innehållande rum för bibliothek och samlingar, äfvensom nödiga uthusbyggnader hafva uppförts. Vid trädgårdsskolan hafva elevplatsernas antal blifvit ökadt; den theoretiska undervisningen har utvidgats, och i praktiskt hänseende har undervisningen varit särdeles lärorik genom det för eleverna erbjudna sällsynta tillfället att deltaga i anläggningen af en ny trädgård.

Utgifvandet från trycket af Akademiens skrifter har utan afbrott fortgått. Af Akademiens Handlingar har det 21:sta bandet ännu icke kunnat fullständigt utkomma, enär anskaffandet af dertill hörande talrika zoologiska planscher lagt hinder i vägen. Emellertid är detta band nära sin fullbordan, hvarförutom början blifvit gjord med tryckningen af 22:dra bandet, eller det för åren 1886 och 1887. - Af Bihanget till Handlingarne föreligger det 11:te bandet i det aldra närmaste färdigtryckt, hvarjemte betydliga delar af 12:te bandet lemnat pressen. - Öfversigten af Akademiens Förhandlingar för aren 1885 och 1886, eller denna tidskrifts 42:dra och 43:dje årgångar, hafva i fullständigt skick utkommit, och för närvarande föreligga dessutom färdiga månadshäftena för Januari och Februari innevarande år. - Af arbetet: »Meteorologiska iakttagelser i Sverige», hvilket innehåller de vid statens meteorologiska stationer utförda observationer, har det 23:dje bandet utkommit, samt af arbetet: »Astronomiska iakttagelser och undersökningar på Stockholms observatorium» har ett nytt häfte, det 4:de af 3:dje bandet, blifvit utgifvet. - Såsom Akademien i sin berättelse förlidet år

tillkännagaf, har hon åtagit sig att på sin bekostnad utgifva ett till två starka qvartband beräknadt arbete öfver de meteorologiska, jordmagnetiska och andra kosmiskt-fysikaliska iakttagelser, som utfördes vid Kap Thordsen på Spetsbergen åren 1882-1883 af den svenska expedition, hvilken då derstädes uppehöll sig samtidigt med det att å andra arktiska och antarktiska orter likartade iakttagelser anställdes utaf expeditioner utsända från andra länder. Af detta arbete, som utgifves på franska språket och bär titeln: »Exploration internationale des régions polaires 1882-1883. Observations faîtes au Cap Thordsen, Spitzberg, par l'expédition suédoise, publiées par l'Académie Royale des sciences de Suède», har en del af det 2:dra bandet utkommit, omfattande iakttagelserna öfver norrskenen och utarbetadt af Filos. Kandidaten W. CARLHEIM-GYLLENSKIÖLD, som sjelf var en af deltagarne i den svenska expeditionen. För närvarande äro af detta arbete iakttagelserna öfver luftelektriciteten, bearbetade af Ingeniören S. A. Andrée, under tryckning. Vidare har Akademien låtit offentliggöra det minnestal, som hennes ledamot Professor C. W. Blomstrand på hennes anmodan höll här i Stockholm öfver den fräjdade svenske kemisten C. W. Scheele vid en enkel, genom H. K. H. Kronprinsens närvaro förhöjd fest, som Akademien låtit anordna på 100:de årsdagen af Scheeles död, den 21 sistlidne Maj.

På Akademiens Observatorium hafva iakttagelserna med meridiancirkeln fortgått efter samma plan som under många föregående år i och för grundläggande af en stjernkatalog. Äfven räknearbetena för samma ändamål hafva blifvit fortsatta och så långt framskridit, att hela detta arbete torde inom ett par år vara fullbordadt. — Den med särskilda statsmedel bekostade beräkningen af hufvudplaneternas absoluta element har fortgått och under det sistförflutna året utsträckts till systemet Mercurius-Venus-Jorden-Mars. — Under delar af året hafva två unga tyska astronomer, Studerandene M. Brendel och V. Wellman uppehållit sig härstädes för att på observatorium idka teoretiska astronomiska studier. Akademiens astronom

har för öfrigt under året varit sysselsatt med teoretiska undersökningar, hvaraf resultaten dels redan äro publicerade i tidskriften »Acta mathematica», och dels inom kort komma att offentliggöras i den Engelska Astronomiska Societetens tidskrift.

Vid Akademiens **Fysiska Kabinet** hafva under året Doktorerne P. Isberg och K. H. Sohlberg anställt experimentela undersökningar. Den förre har fortsatt sina under år 1885 påbörjade bestämningar af elasticiteten och hållfastheten hos jerntrådar af olika slag, och den senare har sökt utröna, om den fuktighet, som befinner sig i den atmosferiska luften under olika förhållanden, befinner sig antingen helt och hållet i gasformigt tillstånd, eller om en del utgöres af vatten i flytande eller fast tillstånd. — Akademiens Fysiker har fortfarande egnat sin tid hufvudsakligen åt forskningar i sin vetenskap, hvaraf frukterna äro nedlagda i flera af honom under året offentliggjorda afhandlingar. — Af kabinettets instrumentförråd hafva såsom vanligt utlåningar skett till vetenskapsidkare för begagnande äfven utom kabinettet.

Akademiens Bibliothek har fortfarande, såsom under många föregående år, hållits öppet för besökande under bestämda timmar hvarje Onsdag och Lördag, och har dessutom varit tillgängligt de flesta helgfria förmiddagar. Det har ock varit med stor och växande begärlighet anlitadt så väl för studier på stället som för hemlåning af böcker. I närvarande stund äro derifrån utlånade 8,727 band och lösa nummer af tidskrifter till 154 personer. Genom gåfvor, inköp och byten har boksamlingen förökats med 3,315 band och småskrifter. — Akademiens egna skrifter utdelas för närvarande till 707 institutioner och personer, hvaraf 231 inom och 476 utom landet.

Statens Meteorologiska Centralanstalt, som står under Akademiens inseende, har under året fortverkat för sitt vigtiga ändamål efter samma plan som tillförene. Fortfarande ankomma dagligen väderlekstelegram från 9 inländska och 21 utländska stationer, på grund af hvilka uppgifter anstalten likaledes dagligen upprättar synoptiska kartor, som på hittills brukligt sätt

bekantgöras för allmänheten, hvilket äfven sker med den väderleksöfversigt, som grundas på de hvarje dag ankommande morgontelegrammen. - Statens meteorologiska stationer äro för närvarande 34 till antalet, hvarförutom observationer öfver temperatur och nederbörd med egna eller från anstalten till låns bekomna instrument anställas å flera privatstationer. Fullständiga observationsserier hafva till anstalten inlemnats af Läroverksadjunkten R. BILLMANSON i Nora, Kassören G. EGNELL i Gysinge, Jägmästaren J. J. von Döbeln i Björkholm, Kaptenen Th. Ekenman i Helmershus, Telegrafföreståndaren V. von MÜHLENFELS i Falköping, Med. Doktor C. H. NERÉN i Skeninge, Telegrafkommissarien J. E. Ericsson i Nässjö, från Ronneby helsobrunn och Landtbruks-Akademiens Experimentalfält i Stockholm samt tre stationer i Hallands län och en i Upsala län, inrättade och underhållna på Hushållningssällskapens bekostnad i dessa län. — Äfven deltager vårt land i de så kallade simultana observationerna med fem svenska stationer. vid hvilka iakttagelser särskildt för detta ändamål verkställas kl. 1. e. m. svensk borgelig tid. — Å de af skogsmedel bekostade meteorologiska försöksstationerna hafva temperatur- och fuktighetsobservationerna, såsom numera för ändamålet icke behöfliga, upphört, hvaremot iakttagelserna öfver nederbörd, afdunstning och jordtemperatur fortfarande å dem utföras. Dessutom har en ny station, afsedd för ett särskildt slag af nederbördsiakttagelser och för detta ändamål utrustad med dyrbara apparater, blifvit inrättad i den så kallade Djurhagen vid Värtan. -Det system af stationer för iakttagelser öfver nederbörden och delvis öfver lufttemperaturen, hvilket bekostats af Hushållningssällskapen, och hvarest observationerna togo sin början år 1878, är ännu i fortsatt oförminskad verksamhet. Om till hithörande stationer läggas statens meteorologiska stationer, så väl de som lyda under Meteorologiska Centralanstalten som under Nautisk Meteorologiska byrån samt de privata stationerna och skogsstationerna, vid hvilka alla nederbörden observeras efter en och samma plan, finnes antalet nederbördsstationer i riket vara 456,

eller 32 flera än under nästföregåerde år. Dessa nederbördsstationer fördela sig på de särskilda länen sålunda: Norrbottens län 11, Vesterbottens 25, Jemtlands 10, Vesternorrlands 45, Gefleborgs 11, Kopparbergs 17, Vermlands 26, Örebro 23, Vestmanlands 15, Upsala 18, Stockholms 25, Södermanlands 18, Östergötlands 15, Skaraborgs 28, Elfsborgs 22, Göteborgs och Bohus 23, Hallands 11, Jönköpings 36, Kronobergs 7, Kalmar 22, Kristianstads 14, Malmöhus 15, Blekinge 6 och Gotlands 13. Alla dessa stationer insända sina iakttagelser till anstalten vid utgången af hvarje månad, hvarefter samma iakttagelser publiceras i en månatlig tidskrift, som har titeln: »Månadsöfversigt af väderleken i Sverige» och redigeras af Amanuensen Dr. H. E. HAMBERG under Anstaltens inseende samt hufvudsakligen uppehålles genom prenumeration af Hushållningssällskapen. — Det system af iakttagelser öfver isförhållanden, åskväder och fenologiska företeelser, som år 1881 öfverflyttades från Upsala meteorologiska observatorium till Centralanstalten, har fortgått efter oförändrad plan, och hafva till Anstalten inkommit journaler från 51 observatörer öfver isläggning och islossning, från 52 öfver iakttagna åskväder och från 63 öfver periodiska företeelser inom växt- och djurverlden. — Synoptiska tabeller hafva vid Anstalten upprättats för hvarje dag af året 1885, upptagande nederbördens art och mängd, åskväder, dimma, dagg, rimfrost, luftens genomskinlighet, solrök, norrsken m. m. I dessa tabeller ingå landets samtliga stationer. -- Under förliden sommar inspekterades af Dr. Hamberg stationerna: Vesterås, Örebro, Falköping, Björkholm, Halmstad, Lund, Kristianstad, Karlshamn, Kalmar, Nässjö, Vestervik och Nyköping.

Det Naturhistoriska Riksmuseum har, likasom under en lång följd föregående år, äfven under det nu förflutna året hållits för allmänheten öppet alla Onsdagar och Lördagar kl. 12—2 samt Söndagar kl. 1—3 på dagen. Tillträdet har varit afgiftsfritt utom om Lördagarne, då hvarje besökande person haft att erlägga en afgift af 25 öre.

Riksmusei mineralogiska afdelning har under året erhållit sina vigtigaste tillökningar genom inköp af mineral från skandinaviska fyndorter. Bland dessa må särskildt nämnas kristalliserad Berzeliit från Långbans grufvor i Filipstads bergslag, hvilket sällsynta mineral förekommer blott vid dessa grufvor jemte det närbelägna Nordmarken, och vanligen endast såsom i kalkspat insprängda derba korn, men hvaraf i senaste tid äfven träffats några få stuffer med utbildade kristaller, af hvilka Museum lyckats förvärfva tre ganska vackert utbildade stycken. Äfvenså har för Museum inköpts nya suiter af de vid Nordmarkens och Långbans grufvor förekommande arseniater, fosfater och antimoniater. Från vestra Hagsgrufvan i Persberg har erhållits ett större stycke magnetit, som ännu efter lösbrytningen visar en visserligen något förminskad men dock fortfarande betydlig polarmagnetisk kraft. Bland mineral, som förvärfvats från Norge, förtjena att omnämnas betydliga och delvis i stora kristaller utsöndrade massor af torit från Spangereid och Svinör öster om Lindesnäs. Äfven från utlandet hafva genom inköp vackra bidrag erhållits, såsom åtskilliga mineral från Ural, Elba och Brasilien, en mängd sublimationsprodukter bildade vid Etnas utbrott 1886, särdeles vackra kristaller af Wulferit från Arizona i norra Amerika. — Genom byte har Museum förvärfvat ett mindre antal slipade ädelstenar från Siam, en stuff meteorjern från Elmo i Arkansas, åtskilliga mineral från Algier m. m. -Bland gåfvor böra särskildt nämnas: hårformig lava eller s. k. Peles-hår från Havai skänkt af H. K. H. PRINS OSCAR, en stuff kristalliserad gips af Ingeniör TH. WITT, kalktuff från Skåne af Baron C. KURCK, tvänne stuffer af det sällsynta mineralet Harstigit från Pajsberg af Herr G. FLINK, åtskilliga mineral från Ural af Statsrådet M. HIRIAKOFF och Konservator A. Lösch i Petersburg, några stuffer Labrador från guvernementet Kieff af Kammarherre F. LINDER till Svartå, en mexikansk meteorit af Professor C. F. DE LANDERO, och en del stora granatkristaller från det märkliga granatfyndet vid Breslau, skänkta af Professor F. ROEMER. Från afdelningen har äfven

under detta år, likasom tillförene, undersökningsmaterial blifvit lemnadt till åtskilliga forskare, bland hvilka särskildt må nämnas Ingeniören H. Moser i Steiermark, som för ett vetenskapligt arbete erhållit ett antal smärre till undersökning för blåsrör afsedda profver af de skandinaviska mineral, som föra sällsynta jordarter och metallsyror. — Utaf dublettförrådet hafva temligen betydande samlingar blifvit utdelade till Kongl. Skogsinstitutet samt till landtbruks- och industrimuseum i Jönköping.

Riksmusei botaniska afdelning har under året förkofrats genom talrika och betydande skänker, så väl som genom byten och köp. H. M. KONUNGEN har täckts till museum förära en större låda, sammansatt af vedprof hemtade från sju värdefulla brasilianska trädslag. Vetenskaps-Akademien har till afdelningen öfverlemnat den fanerogamsamling, som Lektor L. M. NEUMAN, hvilken af Akademien åtnjutit reseunderstöd, enligt föreskrift insändt. Bland öfriga gåfvor må främst anföras Professor C. M. Nymans efterlemnade stora och värderika herbarium, som blifvit till Museum öfverlemnadt af dennes broder Polismästaren A. I. T. NYMAN. Vidare må nämnas en mycket värdefull samling alger från Kaspiska hafvet af Studeranden S. HEDIN; en särdeles vacker samling diatomacépreparat af Kamrer C. H. Brandel; exsiccatverket »Algæ aquæ dulcis exsiccatæ» fasc. 15-17 af utgifvarne V. WITTROCK och O. NORD-STEDT; svenska alger af Regementsveterinären J. A. Braun, Dr. N. G. W. LAGERSTEDT, Patron A. E. LUHR, Dr. O. NORD-STEDT och Geologen F. W. Svenonius; italienska alger af Herr G. Lagerheim, Grönländska af Kandidat Th. Holm, ostindiska af Dr. HJ. Stolpe och nordamerikanska af Dr. F. TRYBOM; svampar af Kandidat O. JUEL, Dr. M. LINDBLAD och Lektor L. J. WAHLSTEDT; lafvar af Obergerichtsrath F. ARNOLD i München samt Dr. J. A. BERLIN; en särdeles värdefull samling fanerogamer från Novaja Semlja och Grönland af Kandidat TH. Holm; grönländska fanerogamer af danska kommissionen för ledningen af Grönlands undersökning; HELDREICHS »Herbarium normale græcum», nov. ser., fasc. 1 af Patron A. E.

LUHR; exsiccatverket »Urval af svenska foderbaljväxter» af Docenten B. JÖNSSON och Lektor L. J. WAHLSTEDT; 2:dra fascikeln af Lektor C. J. LINDEBERGS exsiccatverk »Herbarium Ruborum Scandinaviæ»; en rik samling svenska kritiska fanerogamer af Patron A. E. Luhr; skandinaviska fanerogamer af Lektorerne S. Almqvist och E. Adlerz, Studeranden C. Are-SKOG, Professor S. BERGGREN, Regimentsveterinär J. A. BRAUN, Herr C. Carlsson, Adjunkterne E. Collinder och C. F. Elm-QVIST, Fröken C. HELLGREN, Löjtnant G. HYLTÉN-CAVALLIUS, Kandidat K. P. HÄGERSTRÖM, Lektor TH. KROK, Adjunkten C. J. LALIN, Konservator S. LAMPA, Artisten G. LILJEVALL, Doktorerne O. NORDSTEDT G. RINGIUS och L. SCHLEGEL. Kommissarien F. SVANLUND och Kyrkoherden H. D. ÖSTBERG; extraskandinaviska fanerogamer af Doktorerne S. Almqvist, K. B. J. FORSSELL, Kamrer G. A. LINDBERG, Docenten C. A. M. LINDMAN, Patron A. E. LUHR, Doktor O. NORDSTEDT, Lektor A. Skånberg och Doktor N. Wille; morfologiska föremål af Lektorerne E. Adlerz och S. Almqvist, Professor CHR. AURIVILLIUS, Friherre C. G. CEDERSTRÖM, Professor K. CZAKO (från Ungern), Licentiaten K. F. Dusén, Amanuensen G. FORSBERG, Konservator M. FOSLIE, Herr A. GUINCHARD, Fröken U. Hamberg, Licentiaten C. J. Johansson, Herrar K. KNUTSSON och G. WALDAU (från Kamerun), Doktor N. G. W. LAGERSTEDT, Adjunkten C. J. LALIN, Fröken M. LEWIN, Direktör E. LINDGREN, Professor CHR. LOVÉN, Fröken H. LOVÉN, Professor A. G. NATHORST, Fröken A. OLBERS, Kandidaten J. M. Pettersson, Direktör A. Pihl, Doktorerne G. RINGIUS och L. SCHLEGEL, Herr N. SKÄRLÉN, Generalkonsul J. W. SMITT, Studeranden N. STARBÄCK, Lektor K. F. THE-DENIUS och Doktor N. WILLE; hvartill komma de under Intendentens resa i Bohuslän, Halland och Skåne gjorda samlingar af alger och fanerogamer. Genom byte hafva erhållits syd- och mellaneuropeiska fanerogamer af Professor F. Corbière i Cherbourg, Baurath J. FREYN i Prag, Kardinal L. HAYNALD i Kalocsa och Professor A. von Kerner i Wien; finska och

och sibiriska fanerogamer från Helsingfors botaniska bytesförening, hvartill kommer en talrik mängd frukter och frön från Sverige, Danmark, Ryssland, Tyskland, Österrike-Ungern, Holland, Belgien, Frankrike, Schweiz, Italien, Spanien och Portugal af de respektiva ländernas botaniska institutioner. Genom köp hafva förvärfvats nordamerikanska alger, skandinaviska och nordamerikanska svampar, bosniska, grekiska, ostindiska, tibetanska och vestindiska fanerogamer, samt exsiccatverken: »Algæ britannicæ rariores exsiccatæ» ed. E. M. Holmes, fasc. I—II; »Fungi parasitici scandinavici exsiccati», ed. J. Eriksson, fasc. IV-V; »Fungi hungarici», ed, G. LINHART, fasc. V; och »Hieracia Nægeliana exsiccata», ed. A. Peter, Centur. IV. — Delar af de skandinaviska, arktiska, allmänna och Regnellska herbarierna samt af den anatomisk-morfologiska samlingen hafva varit utlånade för vetenskaplig bearbetning till specialister i Sverige, Danmark, Tyskland, Österrike, Belgien, England och Frankrike. — Vetenskapliga undersökningar hafva vid den botaniska afdelningen blifvit utförda, utom af Intendenten sjelf, af Lektor S. Almqvist, Kamrer C. H. Brandel, Regimentsveterinär J. A. Braun, Kandidaterne A. Callmé och O. Juel, Lektor TH. Krok, Fröken M. Lewin, Docenten C. A. M. Lind-MAN, Doktor O. NORDSTEDT, Forstmästaren J. M. NORMAN från Norge, Doktorerne C. F. NYMAN, L. SCHLEGEL, G. TI-SELIUS och N. WILLE, Kommissarien F. SVANLUND m. fl. -Till Regnellsk Amanuens vid Afdelningen har blifvit antagen Docenten Dr. C. A. M. LINDMAN, som med innevarande kalenderårs början tillträdt befattningen.

Riksmusei Vertebrat-afdelning har under året varit med gåfvor ihågkommen af H. M. KONUNGEN samt flera enskilda personer, bland hvilka i första rummet bör nämnas Svensknorske Generalkonsuln i Guatemala S. ASCOLI, som förärat museum en rikhaltig och synnerligen väl bevarad samling af fogelskinn jemte en samling etnografiska föremål från Central-Amerika, samt Arkitekten H. ÅBERG I Buenos Ayres, hvilken såsom gåfva insändt en mycket rik samling af värderika fogel-

skinn och fogelägg, ormar och andra reptilier jemte några däggdjur, allt från Paraguay, Cordova och Buenos Ayres. Likasom under flera föregående år har Kassör Håkansson till museum öfverlemnat åtskilliga i bur döda tamfoglar. Styrman G. ELz-VIK har gifvit två Haj-embryoner från Nordsjön, och Herr C. HESSLING från Westervik har skänkt åtskilliga etnografiska föremål från sina resor i Kongo. Vertebratafdelningen har ock fâtt mottaga sin andel af de samlingar från Central-Amerika, hvilka hemförts af Doktor C. BOVALLIUS och hvilkas införlifvande med museum möjliggjorts dels genom af Kongl. Maj:t anvisadt statsbidrag och dels genom enskilda mäns frikostighet. Bland inköp må för öfrigt nämnas hud och skelett af en Noshörning från Sumatra samt de af Herrar Knutson, Waldau och Knöppel vid Kamerun gjorda insamlingar af vertebratoch etnografiska föremål. - Bland arbeten utförda vid konservatorsverkstaden står den ofvannämnda noshörningen såsom en prydnad i museum; äfven åtskilliga inhemska foglar och utländska fiskar hafva blifvit uppstoppade, ehuru de fortfarande måste i magasin förvaras, då utrymme saknas för deras uppställning i museets expositionslokaler. — Vid museets macerationshus hafva arbetena fortgått, hvarunder museets största hvalskelett samt kranierna till de öfriga hvalskeletten blifvit renpreparerade.

Musei afdelning för läyre Evertebrater har af Grosshandlaren F. Bünsow fått mottaga en föräring af stort värde i den ansenliga samling af högnordiska hafsdjur af alla lägre klasser, som blifvit hopbragt af Professor O. Torell under hans resor till Spetsbergen, Island och Grönland, och som utgör en mycket betydande tillökning till de arktiska samlingar museum redan förut eger. Bland andra gåfvor må här nämnas en talrik suite af mikroskopiska preparat af spongior, utförd af den framstående kännaren af denna djurgrupp A. M. Norman och af Doktor K. Fristedt öfverlemnad, samt särdeles sällsynta Echinider från Mexikanska vikens djup af Professor Alexander Agassiz i Boston. Genom ömsesidiga byten står afdelningen fortfarande

i förbindelse med andra utländska museer, bland hvilka denna gång må nämnas Berlins, Marburgs och Hamburgs. Med vetenskapliga undersökningar hafva Doktorerne C. Bovallius och K. Fristedt varit sysselsatta, hvarförutom Doktor C. V. Forsstrand har biträdt vid en större samling högnordiska Krustaecer, hvilken för bearbetning varit utlånad till universitetsmuseum i Köpenhamn. — Preparerandet af musei-exemplar samt utläggandet och registrerandet för magasinering af det under årens lopp starkt förökade materialet hafva alltjemnt fortgått, och är det att beklaga, att det altmer otillräckliga utrymmet äfven i detta afseende lägger stora hinder i vägen. — Vetenskaps-Akademiens zoologiska station vid Kristineberg i Bohuslän begagnades under förra årets sommar af sex zoologer och tre botanister; dess vattenledning, aqvarier och öfriga inrättning arbetade på ett fullt tillfredsställande sätt.

Riksmusei Entomologiska afdelning har nnder året erhållit en mycket vigtig tillökning genom förvärfvandet af fransmannen Chevrolats i vetenskapligt hänseende särdeles värdefulla samling af Curculionider, af hvilken den största delen blifvit inköpt af Enkefru J. SAGER, född SCHÖNHERR, och derefter af henne till museum förärad, medan den öfriga delen blifvit inköpt för musei egna medel. Denna samling har derigenom ett synnerligt intresse för museum, emedan den innehåller typerna till en stor del af de arter, hvilka äro af Akademiens framlidne ledamot Kommerserådet C. J. Schönherr beskrifna i hans ryktbara arbete: »Genera et species Curculionidum». Dessutom har museum såsom gåfvor fått mottaga åtskilliga sällsynta Kapska Coleoptera från M. Peringuey i Kapstaden samt sällsyntare svenska insekter af Konservator W. Meves, Kommissionslandtmätaren C. G. Anderson i Säter, Konservator S. Lampa, Herr G. HOFGREN och Studeranden L. JÄGERSKIÖLD. - Genom inköp har förvärfvats, förutom en del af ofvannämnda Curculionidsamling, en samling sällsynta insekter, myriopoder och spindlar från Camerunberget genom Herrar Knutson och Valdau; åtskilliga fjärilar och skalbaggar från Camerun genom Herr Knöppel; sällsynta svenska fjärilar från Herr J. Rudolphi, samt typer till åtskilliga svenska ichneumonider från Lektor A. E. Holmgren. — Mindre grupper af samlingarne hafva för vetenskaplig bestämning utlånats till Herrar A. Kuwert i Wernsdorf (Preussen), G. Semper i Altona, E. Olivier i Moulins (Frankrike), M. Peringuey i Kapstaden, J. Bolivar i Madrid och C. von Porath i Jönköping. — På stället hafva samlingarne anlitats för studier och forskningar af Konservator W. Meves, Lektor A. E. Holmgren, Konservator S. Lampa, Professor O. Th. Sandahl och Herr G. Hofgren.

Den palæontologiska afdelningen af Riksmuseum har, likasom afdelningen af lägre evertebrater, erhållit sin betydligaste tillväxt genom gåfva af Grosshandlaren F. Bünsow, som af Professor O. Torell inköpt och derefter till museum förärat. en talrik serie arter ur Englands och Belgiens miocen- och cragformationer, samt af glaciala och postglaciala arter från Skotland, Norge och Sverige. Särskildt förtjenar äfven att omnämnas en större samling tertiära och post-plistocæna land- och sötvattens-mollusker, skänkta af Stationsföreståndaren Clessin i Ochsenfurt i Bayern, äfvensom en samling insekter och arachnider i bernsten af Doktor I. Kiesow i Danzig. För öfrigt har afdelningen fatt mottaga gåfvor af Herr G. Foerste i Ohio. Doktor M. KLINTBERG, Ingeniör S. LECZINSKY, Kandidaterne H. MUNTHE och E. MÖRTSELL, Licentiaten L. A. NILSSON, Friherre A. E. NORDENSKIÖLD, Herr RIGNÉR samt Mr. G. R. VINE i Sheffield. Genom byten hafva värdefulla suiter af siluriska och tertiära fossil erhållits från Herrar E. Bayet i Brüssel, A. PIRET i Tournai och O. E. ULRICH i Kentucky. Från de cambriska lagren i Skåne, Öster- och Vestergötland, samt de siluriska i Skåne, Östergötland och på Gotland hafva försteningar inköpts, äfvensom ett urval från alla formationer ur framlidne Apothekaren Anderbergs efterlemnade samlingar. -Följande in- och utländske vetenskapsidkare hafva för sina arbeten begagnat afdelningens samlingar: Prof. C. Barrois i Lille, Prof. V. K. BRÖGGER, Dr. H. CARPENTER i Eton, Herr

S. CLESSIN, Mr. G. HINDE i England, Prof. R. Jones i London, Mr. H. FOORD vid British Museum, Dr. C. Gottsche i Berlin, Herr A. Köhler i Darmstadt, Prof. Lahusen i Petersburg, Dr. H. Rauff i Bonn, Akademiker F. Schmdt i Petersburg, Dr. J. Walther i Jena, Dr. G. Holm, Prof. B. Lundgren, Dr. C. J. Moberg, Prof. A. G. Nathorst och Prof. T. Thorell. — Samlingar, lämpliga till undervisningsmaterial, af försteningar ur de i Sverige förekommande formationer hafva öfverlemnats till Örebro läns folkhögskola samt till Jönköpings läns landtbruks- och industrimuseum.

Till Musei afdelning för arkegoniater och fossila växter hafva såsom gåfvor lemnats: af Docenten R. Hult i Helsingfors en större samling mossor från Kemi lappmark; af Docenten C. LINDMAN ormbunkar från Madeira; af Vetenskaps-Akademien de mossamlingar, som hopbragts i Skåne och Småland af Lektor A. L. GRÖNVALL och Hr R. Tolf, hvilka för sina resor åtnjutit understöd af Akademien; diverse gåfvor af arkegoniater af Lektor E. Adlerz, Lektor S. Almqvist, Prof. V. Witt-ROCK och Assistenten A. F. CARLSON. Från den botaniska afdelningen hafva äfven detta år omfattande arkegoniatsamlingar blifvit öfverlemnade. Genom byte med Lektor KINBERG i Linköping hafva ett par sällsynta mossarter erhållits, och genom inköp en större samling af Lektor Zetterstedts efterlemnade mossor samt Musci Fenniæ exsiccati fasc. 7 och 8 af Dr. V. T. Brotherus. — Af gåfvor till samlingen af fossila växter må i första rummet nämnas en särdeles omfattande serie af tertiärväxter fran Island af Adjunkten TH. THORODDSEN i Reykjavik; växtförsteningar från Skåne af Prof. F. Johnstrup i Köpenhamn; växter i bernsten af Dr. I. Kiesow i Danzig; subfossilt trä från Gotland af Herr M. Larsson i Skäggs; subfossila alger från Haga af Herr G. LILJEVALL; stenkolsväxter fran Belgien af Ingeniör H. von Post; subfossila alger från Frescati vid Stockholm af Prof. WITTROCK, samt diverse samlingar från den palæontologiska afdelningen; en särdeles utmärkt samling växtfossil från Bjufs kolgrufva i Skåne genom

Disponenten Dr. A. Wadstein och Bokhållaren G. Sonesson; en äfvenledes utmärkt samling kalktuffväxter från Åsele lappmark genom Jägmästaren N. SJÖBERG; en mindre samling subfossila växter från Gotland, som hopbragts af Akademiens stipendiat Kandidaten H. MUNTHE, samt en samling kalktuffväxter från olika delar af landet, hvilken erhållits genom Assistenten A. F. Carlsons med Letterstedtska gåfvomedel bekostade undersökningar. Åtskilliga växtfossil hafva dessutom erhållits genom inköp från framlidne Apothekaren Anderbergs efterlemnade samlingar. — Slutligen må icke förtigas, att Friherre OSCAR DICKSON såsom gåfva till Akademien öfverlemnat en gipsbyst af hennes frajdade utländske ledamot, framlidne Prof. OSWALD HEER i Zürich, hvilken byst nu är uppställd i denna musei-afdelnings förevisningslokal. — För vetenskapligt ändamål hafva samlingarne anlitats af Lektorerne S. Almqvist och H. W. ARNELL, Professor V. WITTROCK, Kammarrådet S. BORGSTRÖM, Dr. V. F. BROTTHERUS från Helsingfors, Amanuensen K. F. Dusén, Adjunkten Th. Krok, Dr. E. G. Ringius, Professor S. Lindberg i Helsingfors, Konservator G. Maillard i Zürich, Baron FERD. MUELLER i Melbourne, Mr. W. H. Pearson i Manchester samt Professor A. Schenk i Leipzig.

Genom donationer, som af fosterländska män blifvit åt Akademien anförtrodda till vetenskapernas främjande inom vårt land, är Akademien satt i tillfälle att årligen genom utdelning af belöningar, stipendier och understöd verka för donatorernas ädla syftemål. Under det förflutna året har ränteafkastningen af dessa donationer blifvit på följande sätt använd:

Årsräntan af den fond, som H. M. Konung Oscar II täckts till Akademien öfverlemna för anordnande af astronomiska föreläsningar i hufvudstaden, och hvilken blifvit ytterligare förstärkt genom bidrag af några enskilda personer, har enligt föreskrift blifvit öfverlemnad till Akademiens astronom för det afsedda ändamålet.

Den Letterstedtska donationens ränteafkastning under året har uppgått till 9,000 kronor och har blifvit använd för de

ändamål som testator åsyftat. Sålunda har det Letterstedtska resestipendiet, som för närvarande utgår med 4,200 kronor, blifvit af Upsala Universitets Konsistorium, som denna gång egt att utnämna stipendiat, tilldeladt Docenten i Egyptiska språket vid samma universitet KARL FREDRIK PIEHL, hvilken, enligt den för honom af bemälde Konsistorium utfärdade instruktion, kommer att denna vår anträda en resa till Egypten för att derstädes i främsta rummet idka språkstudium, men äfven för att anställa historisk-arkeologiska och etnografiska forskningar. — Det Letterstedtska priset för utmärkta originalarbeten och vigtiga upptäckter har Akademien öfverlemnat till Professoren F. A. Smitt för ett af honom i Akademiens Handlingar offentliggjordt omfattande arbete med titel: »Kritisk förteckning öfver de i Riksmuseum befintliga Salmonider». — Det Letterstedtska priset för öfversättning till svenska språket har Akademien deremot icke denna gång funnit anledning bortgifva. - Den del af Letterstedtska donationsräntan, som testator ställt till Akademiens fria förfogande för anordnande af särskildt maktpåliggande vetenskapliga undersökningar, har Akademien beslutit öfverlemna till Professoren A. G. NATHORST för att låta utföra ritningar öfver samlingar från Japans tertiära flora, hvilka blifvit för bearbetning till Herr Nathorst öfverlemnade. — Utaf samma ränta hafva för öfrigt föreskrifna andelar blifvit öfverlemnade till Domkapitlet i Linköping för belöningar at förtjente folkskolelärare inom Linköpings stift, till Pastorsembetet i Wallerstads församling af samma stift för utdelande af premier i församlingens folkskola, för bildande af ett sockenbibliotek m. m., och till Direktionen för Serafimerlasarettet i Stockholm för nödlidande sjuke resandes vård å detta lasarett.

Den Letterstedtska Föreningens fonder, hvilka enligt donationsurkundens bestämmelse stå under Akademiens förvaltning, uppgingo vid 1886 års slut till ett sammanlagdt kapital af 581,963 kronor 99 öre. Till Föreningens förfogande har utaf årsräntan blifvit öfverlemnadt ett belopp af 16,911 kronor 41 öre.

Till Berzeliansk stipendiat har Akademien utnämnt Amanuensen vid kemiska laboratorium i Upsala Filos. Kandidaten Johan Adolf Bladin, sedan förre stipendiaten numera Professoren O. Widman i anseende till vunnen befordran frånträdt stipendiet.

Den Wallmarkska donationens årsränta har Akademien fördelat i två lika lotter samt öfverlemnat den ena lotten åt Ingeniören Alfr. Larsson såsom understöd för en resa till England, Frankrike och Tyskland med ändamål att studera tillverkningen af soda, natron, potaska, klorsyradt kali och klorkalk, med fästadt afseende på möjligheten att åvägabringa en tillverkning af dessa vigtiga produkter inom Sverige, och den andra lotten åt Docenten Knut Ångström, äfven såsom understöd, för vidare utveckling och fullkomnande af hans i en offentliggjord afhandling framstälda metod att uppmäta och registrera det strålande värmet.

Den Fernerska belöningen har Akademien öfverlemnat dels i form af en Akademiens minnespenning i guld, som en enskild person erbjudit sig att bekosta, åt e. o. Professorn vid Lunds universitet A. V. Bäcklund för afhandlingar, som blifvit af honom offentliggjorda i Öfversigten af Akademiens Förhandlingar under den gemensamma titeln: »Bidrag till teorien för vågrörelsen i ett gasartadt medium», och dels med Fernerska donationsräntans kontanta belopp åt Amanuensen vid Upsala observatorium Fil. Licentiaten C. V. L. Charlier för en af honom författad och i Akademiens Handlingar införd afhandling med titel: »Untersuchung über die allgemeinen Jupiter-Störungen des Planeten Thetis».

Den Lindblomska belöningen har Akademien tilldelat Filos. Kandidaten Tom Moll för en i Bihanget till Akademiens Handlingar intagen afhandling: »Undersökning om den elektriska urladdningen ur ett Ruhmkorffs induktorium».

Den *Flormanska belöningen* har tillerkänts Docenten vid Lunds universitet D. BERGENDAL för en i samma universitets öfversigt af K. vetensk.-akad. förhandlingar 1887, N:0 4. 225

årsskrift införd afhandling: »Jemförande studier och undersökningar öfver benväfnaden».

Det Beskowska stipendiet, som nu för första gången kunnat bortgifvas, och i afseende på hvilket är stadgadt, att till stipendiat hvarje gång skall utses någon ung, förtjent och obemedlad vetenskapsidkare, som egnat sig antingen åt någon af de fysiko-matematiska eller någon af de biologiska vetenskaperna, och som afser att tillbringa någon del af stipendiiåret vid någon af hufvudstadens vetenskapliga institutioner för att der förkofra sig i sin vetenskap, har Akademien tilldelat Bergsingeniören Dr P. Isberg för utförande vid Akademiens fysiska institution af försök att med galvanometern bestämma elasticitetsgräns och hållfasthet hos jerntrådar.

Räntan af den fond, som framlidne Doktor A. F. REGNELL till Akademien öfverlemnat under namn af hans zoologiska gåfvomedel, har under det förflutna året äfvenledes för första gången blifvit för sitt bestämda ändamål använd, i det att Akademien deraf anvisat:

åt Provinsialläkaren Dr A. T. Goës 400 kronor för utförande af teckningar öfver nordiska hafs-rizopoder;

åt Professoren G. LINDSTRÖM 400 kronor till bekostande af ritningar öfver nya fynd ur vissa grupper af Gotlands Lethæa;

at Läroverkskollegan Dr C. R. SUNDSTRÖM 450 kronor såsom bidrag till bestridande af resekostnader för bevistande af den andra ornitologiska kongressen, som är ämnad att hållas i Luzern; och

åt Konservatorn S. Lampa 400 kronor för fortsatt bearbetning af de i Riksmuseum förvarade De Vylderska Coleoptera från Sydafrika.

Utaf en annan af Doktor REGNELL till Akademien donerad fond, kallad *Regnells botaniska gåfvomedel*, har Akademien tilldelat t. f. Regnellske Amanuensen H. O. JUEL en belöning af 400 kronor för en af honom vid Riksmuseum utarbetad och af Akademien offentliggjord afhandling: »Beiträge zur Anatomie der Marcgraviaceen».

För utförande af vetenskapliga forskningsresor inom landet har Akademien anvisat följande understöd:

- åt Docenten vid Lunds universitet D. BERGENDAL 150 kronor med ändamål att vid Kristinebergs zoologiska station i Bohuslän utföra undersökningar öfver fiskarnes benväfnad och Planariornas anatomi;
- åt Docenten vid Upsala universitet A. WIRÉN 150 kronor för att vid Kristineberg studera Anneliders, Gephyreers och Echinodermers inre byggnad;
- åt Filos. Licentiaten G. Adlerz 150 kronor för att, äfvenledes vid Kristineberg, anställa undersökningar rörande Pantopodernas anatomi och utveckling;
- åt Professorn CHR. AURIVILLIUS 200 kronor för utförande af entomologiska undersökningar och insamlingar i Jemtlands fjelltrakter;
- åt Lektorn L. J. WAHLSTEDT 125 kronor för att på Gotland studera växtfamiljerna Characeæ och Violaceæ;
- åt Fil. Licentiaten Grefve H. Strömfelt 125 kronor för att i Bohuslän göra undersökningar öfver hafsalgernas rotorgan;
- åt Fil. Licentiaten E. HENNING 200 kronor för att i Jemtlands fjelltrakter studera dels de högre svamparne och dels fanerogamernas olika formationer ofvan trädgränsen;
- åt Läroverkskollega Dr G. E. RINGIUS 100 kronor för att i Vermland göra forskningar i biologisk växtgeografi; och
- åt Fil. Kandidaten H. Munthe 100 kronor för fortsatta undersökningar öfver Gotlands qvartära bildningar,

De statsmedel, som för året blifvit ställda till Akademiens förfogande för instrumentmakeriernas uppmuntran, har Akademien i lika lotter tilldelat matematiske och fysiske instrumentmakarne P. M. Sörensen och G. Sörensen.

Den minnespenning, som Akademien till denna dag låtit prägla, är egnad åt minnet af hennes framlidne ledamot Generalen Johan Peter Lefrén.

Under året har Akademien genom döden förlorat, bland sina inländska ledamöter H. Exc. Riksmarskalken Grefve Gu-

ÖFVERSIGT AF K. VETENSK.-AKAD. FÖRHANDLINGAR 1887, N:o 4. 227

STAF ADOLF SPARRE och f. d. Statsrådet FREDRIK FERDINAND CARLSON; samt bland sina utländska ledamöter Professorn vid Polytekniska Högskolan i München WILHELM VON BEETZ, f. d. Italienske Konseljpresidenten och Finansministern MARCO MINGHETTI och Engelske Civilingeniören Sir Joseph Whitworth.

Såsom nya ledamöter har Akademien med sitt samfund förenat, inom landet Professorn i matematik vid Universitetet i Lund Carl Fabian Emanuel Björling, Professorn i kirurgi vid Karolinska medicokirurgiska institutet Carl Jacob Rossander och H. Exc. Ministern för utrikes ärenden Grefve Albert Carl August Lars Ehrensvärd; samt i utlandet Professorn i botanik vid universitetet i Helsingfors Sextus Otto Lindberg, Professorn vid Conservatoire des arts et métiers i Paris Alexandre Edmond Becquerel samt Engelske metallurgen och jernverksegaren Sir Isaac Lowthian Bell.

Till ledamot af Stockholms Högskolas styrelse efter Professorn E. Edlund, som afsagt sig detta uppdrag, har Akademien utsett sin ledamot Professorn L. F. Nilson.

Akademiens juridiske ombudsman numera Justitierådet SKA-RIN har på grund af sin vunna befordran efter egen begäran frånträdt denna befattning hos Akademien. Hans efterträdare har Akademien ännu icke utsett.

## Skänker till Vetenskaps-Akademiens Bibliothek.

(Forts. fr. sid. 196.)

Budapest. Magyar tudományos akademia.

Archæologiai értesitő. K. 5 (1885): 3-5; 6 (1886): 1-2. 8:0.

Bulletins. 4—5. 1884—85. 8.o.

Mathematische und naturwissenschaftliche Berichte aus Ungarn. Bd. 3 (1884/85). 8:o.

Ungarische Revue. Jahrg. 5 (1885): H. 8-10; 6 (1886): 1-10. 8:0.

Mihalkovics, G. A gerinczes állatok kiválasztó és ivarszerveinek feilődése. Budapest 1885. 8:o.

Calcutta. Geological survey of India.

Records. Vol. 20 (1887): P. 1. 8:o.

Palæontologia Indica. Ser. 7 & 14, Vol. 1: Title & contents; 10, Vol. 4: P. 2; 12, 4: 2; 13, 1: 6. 1886. F.

LYDECKER, R. Catalogue of the remains of Siwalik vertebrata in the geological department of the Indian museum. P. 1-2. 1885—86. 8:0.

— » » » » pleistocene and prehistoric » » » » » »

» » » 1886. 8:o.

Cambridge U. S. Astronomical observatory of Harvard college. Annals. Vol. 15: P. 1; 16. 1886. 4:o.

Annual report. 41 (1886). 8:o.

Capetown. Royal observatory, Cape of Good Hope.

Results of meridian observations, 1879—1881, under the direction of D. Gill. 8:0.

Chemnitz. K. Sächsisches meteorologisches Institut.

Jahrbuch. Jahrg. 3 (1885). 4:o.

Resultate der meteorologischen Beobachtungen angestellt auf der Sternwarte Leipzig. 1884—1885. 8:o.

Dresden. Observatoire de B. d'Engelhardt.

Observations astronomiques. P. 1. 1886. 4:0.

Genève. Institut national Genevois.

Mémoires. T. 16 (1883-86). 4:o.

Hamburg. Deutsche Seewarte.

Meteorologische Beobachtungen in Deutschland von 25 Stationen II Ordnung... Jahrg. 7 (1884). 4:o.

Naturwissenschaftlicher Verein.

Abhandlungen aus dem Gebiete der Naturwissenschaften. Bd. 9: H. 1-2. 1886. 4:o.

Helsingfors. Institut météorologique central de la Société des sciences de Finlande.

Observations. Vol. 1 (1882): L. 1; 2 (1883): L. 1. 4:0.

Krakau. Akademia umiejetności.

Pamiętnik. Wydział matematyczno-przyrodniczy. T. 12. 1886. 4:o. Rozprawy i sprawozdania z posiedzen' » » » T. 13-14. 1886. 8:o. » » » Wydział filologiczny. T. 11.

1886. 8:o.

Sprawozdanie komisyi fizyjograficznej. T. 20. 1886. 8:o.

Zbiór wiadomos'ci do antropologii Krajowéj. T. 10. 1886. 8:o.

Rocznik zarządu. 1885. 1. 8:o.

Archiwum do dziejów literatury i os'wiaty w Polsce. T. 4-5. 1886. 4:o. Sprawozdania komisyi do badania historyi sztuki w Polsce. T. 3: Z. 2-3. 1885-86. 4:o.

Starodawne prawa Polskiego pomniki. T. 8: Cz. 2. 1886. 4:o.

Editiones collegii historici Academiæ literaturum. N:o 31-33. 1886.

Kristiania. Videnskabs-Selskabet.

Forhandlinger. Aar 1886. 8:0.

— Universitets-Biblioteket.

Norsk Bogfortegnelse for 1885. 8:o.

Königsberg. K. Universitäts-Sternwarte.

Astronomische Beobachtungen. Abth. 37: Th. 1-2. 1882-86. F.

Liverpool. Literary & philosophical society.

Proceedings. Vol. 39-40 (1884/86). 8:o.

London. R. Astronomical society.

Catalogue of the library, completed to June 1884. 1886. 8:o.

- Entomological society.

Transactions for the year 1886. 8:0.

Milano. R. Osservatorio astronomico di Brera.

Osservazioni meteorologiche. Anno 1886. 4:0.

Newcastle-upon-Tyne. Natural history society of Northumberland, Durham & Newcastle-upon-Tyne.

Natural history transactions . . . Vol. 8: P. 2. 1886. 8:o.

New Haven. Connecticut academy of arts & sciences.

Transactions. Vol. 7: P. 1. 1886. 8:0.

Oxford. Radcliffe observatory.

Results of meteorological observations. Vol. 40-41 (1882-83). 8:0.

Paris. Bureau international des poids et mesures.

Travaux & mémoires. T. 5. 1886. 4:0.

Pulkowa. Nicolai-Hauptsternwarte.

Döllen, W. Stern-Ephemeriden auf das Jahr 1887 zur Bestimmung von Zeit und Azimut... 1886. 8:o.

Riga. Naturforscher-Verein.

Werner, A. Rigas Witterungsverhältnisse, nebst einem Anhang: Wasserstand und Eisbedeckung der Düna bei Riga. 1887. 8:o.

Rochester, N. Y. Warner Observatory.

History and work, 1883-86. Vol. 1.

Rousdon. Observatory.

[Publications] Vol. 3. Meteorological observations. 1886. 4:o.

St. Petersburg. Physikalisches Central-Observatorium.

Annalen. Jahrg. 1885: Th. 1-2. 4:0.

Repertorium für Meteorologie. Supplbd. 2-4. 1886-87. 4:o.

Santiago de Chile. Observatorio astronómico.

Observaciones meteorolójicas. 1882-84. 8:o.

Tacubaya. Observatorio astronómico nacional. Anuario. Año 1887. 16:o. Tōkyō. Imp. University of Japan.

Journal of the college of science. Vol. 1: P. 1. 1886. 4:o.

Memoirs of the literature college. N:o 1. 1887. 4:o.

Utrecht. K. Nederlandsch meteorologisch Instituut.

Nederlandsch meteorologisch Jaarboek. Jaarg. 27 (1878): D. 2. Tv. 4:o.

Venedig. R. Istituto Veneto di scienze, lettere ed arti.

Atti. (6) T. 3 (1884/85): D. 10; 4 (1885/86): 1-10 & App. 8:0.

Wien. K. K. Geologische Reichsanstalt.

Abhandlungen. Bd. 12: N:o 4. 4:o.

Jahrbuch. Bd. 36 (1886): H. 4. 4:o.

Verhandlungen. Jahrg. 1886: 13-18; 1887: 1. 4:o.

— K. K. Central-Anstalt für Meteorologie und Erdmagnetismus. Jahrbücher. Bd. 30 (1885). 4:o.

— K. K. Geographische Gesellschaft.

Mittheilungen. Bd. 29 (1886). 8:o.

### Utgifvare och författare.

Bibliotheca mathematica, herausg. von G. Eneström. (2) 1: N:o 1.

Dusén, K. F. Om Sphagnaceernas utbredning i Skandinavien. Upsala 1887. 4:o.

GYLDÉN, H. Untersuchungen über die Convergenz der Reihen, welche zur Darstellung der Coordinaten der Planeten angewendet werden. Sthm 1887. 4:o.

HAMBERG, N. P. Veränderung der arsenigen Säure in Berührung mit faulenden animalischen Stoffen. St. Petersb. 1886. 8:0.

— Några ord om receptskrifning. Sthm 1887. 8:o.

GRAY, A. Botanical contributions. Boston 1887. 8:0.

Weihrauch, K. Einfluss des Widerstandes auf die Pendelbewegung bei ablenkenden Kräften... München 1886. 8:o.

# ÖFVERSIGT

AF

# KONGL. VETENSKAPS-AKADEMIENS FÖRHANDLINGAR.

Årg. 44.

1887.

№ 5.

### Onsdagen den 11 Maj.

### INNEHÅLL

Öfversigt af sammankomstens förhandlingar	eid	921
LINDMAN, Om några definita integraler	))	235.
CLEVE, Om organiska sulfimidoföreningar	3)	243.
Krüss och Nilson, Om thoriums eqvivalent- och atomvigt	>>	251.
Krüss och Nilson, Om jordarterna och niobsyran i Fergusonit	>>	267
Krüss och Nilson, Om produkten af niobfluorkaliums reduktion med		
natrium	))	287.
Krüss och Nilson, Om kaliumgermanfluorid	))	299.
AURIVILLIUS, Förteckning öfver en samling Coleoptera och Lepidoptera		
från Congoflodens område	))	305
EKSTRAND, Om Nafthydroxamsyror	))	315
Weibull, Om några Zirkoniumföreningars kristallform	))	329
BOHLIN, Om en grupp af differentialequationer, hvilkas solution medför		
s. k. små divisorer	))	333.
Bäckström, Elektriska ledningsmotståndet hos kristaller	))	343.
Skänker till Akademiens bibliotek sidd, 233.		

Tillkännagafs, att bland Akademiens inländske ledamöter f. d. Professorn vid Upsala universitet Johan Erhard Areschoug och f. d. Öfverdirektören och Chefen för Statistiska Centralbyran Fredrik Theodor Berg med döden afgått.

På tillstyrkan af komiterade antogs till införande i Akademiens Handlingar en af Docenten C. BOVALLIUS författad afhandling med titel: »Contributions to a monograph of the Amphipoda Heperiidea Part. I».

Anmäldes, att genom Kongl. Utrikes-Departementet hade från den internationela Meterbyrån i Paris erhållits certifikat öfver derstädes verkställda jemförelser af två Akademien tillhöriga meter-étaloner med byråns prototyp för längdmått.

Hr Gyldén dels redogjorde för förhandlingarne vid den under förra månaden hållna astrofotografiska kongressen i Paris samt förevisade fotografier, som af de vid observatorium i Paris anställda bröderna Henry blifvit utförda öfver delar af stjernhimmeln, dels meddelade en uppsats af Amanuensen K. Bohlin: »Om en grupp af differentialeqvationer, hvilkas sulution medför s. k. små divisorer»\*.

Hr Rosén meddelade dels resultaten af de åren 1885 och 1886 under Akademiens medverkan utförda logitudsbestämningarne mellan Stockholm och Göteborg samt mellan Göteborg och Lund, dels redogjorde för de under år 1886 utförda precisionsafvägningar.

Hr Edlund föredrog följande inlemnade uppsatser: 1) »Ueber die innere Reibung verdünnter wässeriger Lösungen», af Docenten S. Arrhenius (se Bihang till K. Vet.-Akad. Handl.); 2) »Bidrag till kännedomen om stålets förändringar i fysikaliskt afseende vid dess urhärdning», af Fil. Kandidaten C. F. Rydberg (se Bihang etc.); 3) »Om strålande värmets diffusion från sferiska ytor», af Docenten K. Ångström (se Bihang etc.); 4) »Elektriska ledningsmotståndet hos kristaller», af studeranden H. Bäckström\*.

Professor C. Aurivillius meddelade en förteckning öfver en af Löjtnant M. Juhlin-Dannfelt till naturhistoriska riksmuseum skänkt samling skalbaggar och fjärilar från Kongo-området\*.

Hr Nilson redogjorde för åtskilliga kemiska undersökningar, som å K. Landtbruksakademiens laboratorium blifvit utförda af honom sjelf och Docenten vid universitetet i München GERHARD KRÜSS, samt inlemnade öfver dessa undersökningar följande uppsatser: 1) »Om thoriums eqvivalent- och atomvigt»\*; 2) »Om jordarterna och niobsyran i Fergusonit»\*; 3) »Om produkten af niobfluorkaliums reduktion»\*; 4) »Om kaliumgermanfluorid»\*.

Hr WITTROCK meddelade en uppsats af Fil. Licentiaten C. J. JOHANSON med titel: »Studier öfver Taphrina» (se Bihang till till K. Vet.-Akad. Handl.).

Sekreteraren anmälde till införande i Akademiens skrifter följande inlemnade uppsatser: 1) »On the species of Echinoidea described by LINNÆUS in his work: Museum Ludovicæ Ulricæ», af Professor S. Lovén (se Bihang etc.); 2) »Om några definita integraler», af Lektor C. F. LINDMAN\*; 3) »Om organiska sulfimido-föreningar», af Professor P. T. CLEVE\*; 4) »Om några zirkoniumföreningars kristallform», af Docenten M. Weibull\*; 6) »Lagopus bonasioides, bastard mellan dalripa och hjerpe», af Konservatorn G. Kolthoff (se Bihang etc.).

Genom anställdt val kallades till utländsk ledamot af Akademien Professorn vid École polytechnique och vid École nationale supérieure des mines i Paris, ledamoten af Franska Institutet Henri Amé Résal.

Följande skänker anmäldes

## Till Vetenskaps-Akademiens Bibliotek.

### H. MAJ:T KONUNGEN.

Gærdt, H. Die Winterblumen. Anleitung für Gärtner und Gartenliebhaber zur Winterkultur. Neue Ausgabe. Berlin 1886. 8:o.

Hampel, W. Die moderne Teppichgärtnerei. Aufl. 2. Berlin 1885. 4:o. Heinrich, K. Der Obst- und Hausgarten, seine Anlage, Bepflanzung und Pflege. Berlin 1887. 8:o.

Neide, E. Ausgeführte Gartenanlagen. Hrsg. von H. Geitner. Berlin 1884. 4:o.

NEITNER, TH. Gärtnerisches Skizzenbuch. Berlin 1883. 4:o.

v. Ompteda, L. Rheinische Gärten von der Mosel bis zum Bodensee. Bilder aus alter und neuer Gärtnerei. Berlin 1886. 4:o.

RIESE, H. Wohnungsgärtnerei. Berlin 1887. 8:0.

SCHMIDLIN, E. Gartenbuch. Aufl. 4 vollständig neu bearbeitet von Th. NEITNER und Th. RÜMPLER. Berlin 1887. 8:o.

Tuckermann, W. P. Die Gartenkunst der Italiänischen Renaissance-Zeit. Berlin 1884. 8:o.

VILMORIN, P. Ph. A. Illustrirte Blumengärtnerei. Aufl. 2 neu bearbeitet von Th. Rümpler. Berlin 1883. 8:o.

Lund. K. Universitetet.

Acta. — Årsskrift, T. 22: 1-2. 1886—87. 4:0.

Angers. Société d'études scientifiques.

Bulletin. (2) Année 14 (1884): Supplément; 15 (1885). 8:o.

Besançon. Société d'émulation du Doubs.

Mémoires. (5) T. 10 (1885). 8:o.

Bordeaux. Société Linnéenne.

Actes. Vol. 39. 1885. 8:o.

Boston. Boston society of natural history.

Memoirs. Vol. 3: N:0 12-13. 1886. 4:0.

Proceedings. Vol. 23 (1886): P. 2. 8:o.

Brookville. Society of natural history.

Bulletin. N:o 2. Richmond 1886. 8:o.

Edinburgh. Botanical society.

Transactions and proceedings. Vol. 16: P. 3. 1886. 8:o.

Güstrow. Verein der Freunde der Naturgeschichte in Mecklenburg. Archiv. Jahr 40 (1886). 8:0.

Kjöbenhavn. Naturhistorisk Forening.

Videnskabelige Meddelelser. Aarg. 36(1884)-38(1886). 8:o.

Leipzig. Verein für Erdkunde.

Mittheilungen. Jahrg. 1884: Text & Beilage; 1885. 8:0 & F.

London. Kongl. Storbritanniska regeringen.

Report on the scientific results of the voyage of H. M. S. CHALLENGER, 1873—1876. Botany. Vol. 2; Zoology. Vol. 17. 1886. 4:o.

Marseille. Musée d'histoire naturelle.

Annales. Zoologie: Travaux du laboratoire de zoologie marine. T. 2. 1884—85. 4:o.

Nancy. Société des sciences.

Bulletin. (2) T. 8 (1886). 8:o.

New York. Academy of sciences.

Transactions. Vol. 5: N:o 7-8. 1886. 8:o.

Annals. Vol. 3: N:0 11-12. 1886. 8:0.

Pennsylvania. Geological survey.

Annual report. 1885: Text & Atlas. 8:0 & F.

Philadelphia. Academy of natural sciences.

Proceedings. 1886: P. 3. 8:o.

Raleigh, U. S. Elisha Mitchell scientific society. Journal. Year 3 (1885/86), 8:o.

St. Louis, U. S. Academy of science.

Transactions. Vol. 4: N:o 4. 1886. 8:o.

St. Petersburg. Académie Imp. des sciences.

Mémoires. (7) T. 34: N:o 12-13; 35: 1. 1886-87. 8:o.

Salem, U. S. Essex institute.

Bulletin. Vol. 17 (1885): N:o 1-12. 8:o.

Peabody academy of science.
 Annual report. 19 (1886). 8:o.

San Francisco. California academy of sciences.

Bulletin. Vol. 2: N:o 5. 1886. 8:o.

Santiago, Deutscher wissenschaftlicher Verein.

Verhandlungen. H. 4. 1886. 8:o.

(Forts. å sid. 250.)

Öfversigt af Kongl. Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar, 1887. N:o 5. Stockholm.

Om några definita integraler.

Af C. F. LINDMAN.

[Meddeladt den 11 Maj 1887.]

Bland de mänga, mer eller mindre användbara, metoder och formler, som blifvit uppgifna för definita integralers bestämmande, finnes ock den s. k. Bertrand'ska formeln'), hvilken af Prof. Bierens de Haan framställes i hans Exposé pag. 30 och af honom tillämpas på ett par exempel pag. 463 och följ. i samma arbete. Den ene af de framställda integralerne bestämmes fullständigt, men icke den andre. Båda eller rättare ett par allmännare formler, som innefatta dem, äro dock för länge sedan gifna af mig²) samt uttryckta genom en i samma afhandling behandlad transcendent. De omnämda exemplen kunna dock behandlas annorlunda, såsom här nedan skall visas.

Det första exemplet är

$$I = \int_0^p \frac{l(1+px)}{1+x^2} dx.$$

Om man här differentierar i afseende på p, erhålles

<sup>1)</sup> Enligt Bierens de Haans uppgift har denna tormel först blifvit gifven af Bertrand i Tom. 8 pag. 110 af Liouville's Journal, till hvilken jag hvarken haft eller har tillgång. Formeln förekommer ock i Grunerts Archiv Tom. 4 pag. 113.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Se Nova Acta Reg. Soc. Scient. Upsalieusis, Ser. III:æ, Vol. 1 X, Fasc. I, 1874. Afhandlingens titel är: D'une fonction transcendente.

$$\frac{dI}{dp} = \int_{0}^{p} \frac{xdx}{(1+px)(1+x^{2})} + \frac{l(1+p^{2})}{1+p^{2}}.$$

Emedan man har

$$\frac{x}{(1+px)(1+x^2)} = \frac{1}{1+p^2} \left( \frac{p+x}{1+x^2} - \frac{p}{1+px} \right),$$

befinnes

\*4

$$\int_{0}^{p} \frac{xdx}{(1+px)(1+x^{2})} = \frac{1}{1+p^{2}} [p \operatorname{Arc} \operatorname{tg} p - \frac{1}{2} l(1+p^{2})],$$

$$\frac{dI}{dp} = \frac{1}{1+p^{2}} [p \operatorname{Arc} \operatorname{tg} p + \frac{1}{2} l(1+p^{2})].$$

Genom integration fås häraf

$$I = C + \int \!\! \frac{p \operatorname{Arc} \operatorname{tg} p}{1 + p^2} dp + \frac{1}{2} \! \int \!\! \frac{l(1 + p^2)}{1 + p^2} dp \, .$$

Nu är genom delvis-integration

$$\int \!\! \frac{p \, \operatorname{Arc} \, \operatorname{tg} p}{1 \, + \, p^2} dp = \tfrac{1}{2} \boldsymbol{l} (1 \, + \, p^2) \, \operatorname{Arc} \, \operatorname{tg} p - \frac{1}{2} \! \int \!\! \frac{\boldsymbol{l} (1 \, + \, p^2)}{1 \, + \, p^2} dp \, .$$

Då detta införes i värdet på I och emedan, såsom lätt ses, C är = 0, befinnes

$$I = \int_{0}^{p} \frac{l(1+px)}{1+x^{2}} dx = \frac{1}{2}l(1+p^{2}). \text{ Arc tg } p.$$

Det andra exemplet är

$$I_1 = \int_0^p \frac{l(1-px)}{1+x^2} dx \quad (p < 1).$$

Om man äfven här differentierar i afseende på p, så fås

$$\frac{dI_1}{dp} = -\int\limits_0^p \frac{xdx}{(1-px)(1+x^2)} + \frac{l(1-p^2)}{1+p^2}$$

öfversigt af K. vetensk.-akad. förhandlingar 1887, N:0  $5.\,\,237$  eller, emedan man har

$$\begin{split} \frac{x}{(1-px)(1+x^2)} &= \frac{1}{1+p^2} \left( \frac{p}{1-px} - \frac{p-x}{1+x^2} \right), \\ \frac{dI_1}{dp} &= \frac{1}{1+p^2} \left[ \int_0^p \frac{p-x}{1+x^2} dx - p \int_0^p \frac{dx}{1-px} + \boldsymbol{l}(1-p^2) \right] \\ &= \frac{1}{1+p^2} \left[ p \operatorname{Arc} \operatorname{tg} p - \frac{1}{2} \boldsymbol{l}(1+p^2) + 2\boldsymbol{l}(1-p^2) \right]. \end{split}$$

Genom integration fås häraf

$$\begin{split} I_1 &= C + \! \int \!\! \frac{p \, \operatorname{Arc} \, \operatorname{tg} \, p}{1 + p^2} dp - \! \frac{1}{2} \! \int \!\! \frac{l(1 + p^2)}{1 + p^2} dp \, + \, 2 \! \int \!\! \frac{l(1 - p^2)}{1 + p^2} dp \\ &= C + \! \frac{1}{2} \! l(1 + p^2) \, . \, \operatorname{Arc} \, \operatorname{tg} \, p - \! \int \!\! \frac{l(1 + p^2)}{1 + p^2} dp \, + \, 2 \! \int \!\! \frac{l(1 - p^2)}{1 + p^2} dp \end{split}$$

enligt en vid det förra exemplet erhållen formel.

Emedan alla dessa termer äfvensom  $I_1$  sjelf är<br/>o=0 för p=0, så är ock C=0 och man kan skrifva

$$\begin{split} I_1 = & \int_0^p \frac{l(1-px)}{1+x^2} dx = \frac{1}{2} l(1+p^2) \cdot \operatorname{Arc} \operatorname{tg} p - \int_0^p \frac{l(1+x^2)}{1+x^2} dx \\ & + 2 \int_0^p \frac{l(1-x^2)}{1+x^2} dx \,, \end{split}$$

efter som en definit integral beror af gränserna, men ej af den bokstaf, med hvilken den variabla är betecknad. Emedan integralerna på högra sidan tyckas hafva varit obekanta för B. D. H., har han sammanfört dem med integralen på venstra sidan och sålunda funnit

$$\int_{0}^{p} \frac{(1-px)(1+x^{2})}{(1-x^{2})^{2}} \cdot \frac{dx}{1+x^{2}} = \frac{1}{2}l(1+p^{2}) \cdot \text{Arc tg } p.$$

Tydligen kan  $I_1$  fås, om man lyckas bestämma

$$I_2 = \!\!\int\limits_0^p \!\!\! \frac{l(1+x^2)}{1+x^2} \! dx \text{ och } I_3 = \!\!\int\limits_0^p \!\!\! \frac{l(1-x^2)}{1+x^2} \! dx \; ,$$

och detta kan ske genom några formler i förut anförda afhandling. Om man i  $I_2$  gör  $x=\operatorname{tg} \varphi$  och sätter  $\operatorname{Arc}\operatorname{tg} p=\alpha$ , så fås

$$I_2 = \int\limits_0^{\boldsymbol{\alpha}} \boldsymbol{l} (1 \, + \, \mathrm{tg}^2 \, \boldsymbol{\varphi}) d\boldsymbol{\varphi} = - \, 2 \int\limits_0^{\boldsymbol{\alpha}} \boldsymbol{l} \, \mathrm{Cos} \, \boldsymbol{\varphi} d\boldsymbol{\varphi} \, .$$

Gör man här  $\varphi = \frac{4\alpha y}{\pi}$ , så befinnes

$$I_2 = -\frac{8\alpha}{\pi} \int_0^{\frac{\pi}{4}} \cos \frac{4\alpha y}{\pi} dy$$
,

som enligt form. (24) i förut anförda afhandling ger

$$I_2 = -2\alpha l \cos \alpha - \frac{8\alpha^2}{\pi^2} \left[ L\left(\frac{4\alpha}{\pi}\right) - H\left(\frac{4\alpha}{\pi}\right) \right];$$

men enligt form. (28) är

$$\frac{4\alpha^2}{\pi^2} \left[ L\left(\frac{4\alpha}{\pi}\right) - H\left(\frac{4\alpha}{\pi}\right) \right] = \frac{\pi}{2} l(2\cos\alpha) - \left(1 + \frac{2\alpha}{\pi}\right)^2 H\left(1 + \frac{2\alpha}{\pi}\right),$$

alltså

$$\begin{split} I_2 = & \int\limits_0^p & \frac{l(1+x^2)}{1+x^2} dx \\ &= -\pi l 2 - (\pi+2\alpha) l \cos\alpha + 2 \Big(1+\frac{2\alpha}{\pi}\Big)^2 H\Big(1+\frac{2\alpha}{\pi}\Big). \end{split}$$

På lika sätt finner man

$$I_3 = \int\limits_0^{\alpha} \!\!\! \dot{l} (1 - \mathrm{tg^2} \, \varphi) d\varphi = \int\limits_0^{\alpha} \!\!\!\! \dot{l} \, \cos 2\varphi \, d\varphi - 2 \int\limits_0^{\alpha} \!\!\!\! \dot{l} \, \cos \varphi d\varphi.$$

Den senare är just  $I_2$ ; i den förra gör man  $\varphi = \frac{4\alpha y}{\pi}$  och finner då

$$\int_{0}^{\alpha} \mathbf{l} \cos 2\varphi \, d\varphi = \frac{4\alpha}{\pi} \int_{0}^{\frac{\pi}{4}} \mathbf{l} \cos \frac{8\alpha y}{\pi} dy$$

$$= \alpha \mathbf{l} \cos 2\alpha + \frac{8\alpha^{2}}{\pi^{2}} \left[ L\left(\frac{8\alpha}{\pi}\right) - H\left(\frac{8\alpha}{\pi}\right) \right]$$

enligt form. (24). Enligt form. (28) är

$$\frac{16\alpha^2}{\pi^2} \left[ L\left(\frac{8\alpha}{\pi}\right) - H\left(\frac{8\alpha}{\pi}\right) \right] = \frac{\pi}{2} l(2 \cos 2\alpha) - \left(1 + \frac{4\alpha}{\pi}\right)^2 H\left(1 + \frac{4\alpha}{\pi}\right)$$

samt alltså

$$\int_{0}^{p} \cos 2\varphi d\varphi = \frac{\pi}{4} l 2 + \frac{1}{4} (\pi + 4\alpha) l \cos 2\alpha - \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{4\alpha}{\pi} \right)^{2} H \left( 1 + \frac{4\alpha}{\pi} \right).$$

Om  $I_2$  härtill adderas, erhålles

$$\begin{split} I_3 &= \int\limits_0^p \frac{l(1-x^2)}{1+x^2} dx \\ &= -\frac{3\pi}{4} l 2 - (\pi+2\alpha) l \cos\alpha + \frac{1}{4} (\pi+4\alpha) l \cos2\alpha \\ &\quad -\frac{1}{2} \Big(1+\frac{4\alpha}{\pi}\Big)^2 H\Big(1+\frac{4\alpha}{\pi}\Big) + 2\Big(1+\frac{2\alpha}{\pi}\Big)^2 H\Big(1+\frac{2\alpha}{\pi}\Big). \end{split}$$

Införas värdena på  $I_2$  och  $I_3$  i värdet på  $I_1$ , så fås efter några reduktioner

$$\begin{split} I_1 &= \int\limits_0^p \frac{l(1-px)}{1+x^2} dx \\ &= -\frac{\pi}{2} l2 - (\pi+3\alpha) l \cos\alpha + \frac{1}{2} (\pi+4\alpha) l \cos2\alpha \\ &- \left(1 + \frac{4\alpha}{\pi}\right)^2 H\left(1 + \frac{4\alpha}{\pi}\right) + 2\left(1 + \frac{2\alpha}{\pi}\right)^2 H\left(1 + \frac{2\alpha}{\pi}\right), \end{split}$$

som ock fås, om man i form. (70) gör  $\beta = \alpha$ .

De nu behandlade integralerne äro de enda exempel, som B. D. H. framställer. Vi hafva sett, att de kunna bestämmas, utan att använda den BERTRAND'ska formeln, men deraf vågar jag icke sluta, att denna formel är öfverflödig.

Omedelbart efter användningen af Bertrand'ska formeln tillämpar B.D.H. några andra reduktionsformler på vissa integraler, af hvilka en sammanhänger med några här ofvan behandlade, men den andra är alldeles falsk. Den förre, som finnes på sid. 465 i hans Exposé, är

$$I_4 = \int\limits_0^p {\rm Arc} \; {\rm tg} \; x \cdot \frac{x dx}{1 - p^2 x^2} \quad (p < 1).$$

Genom delvis-integration finner man

$$I_{4} = \frac{1}{2p^{2}} \Biggl[ - \operatorname{\textbf{\emph{l}}}(1-p^{4}) \, . \, \operatorname{Arc} \operatorname{tg} p \, + \int\limits_{0}^{p} \!\! \frac{\operatorname{\textbf{\emph{l}}}(1-p^{2}x^{2})}{1 \, + \, x^{2}} dx \, \Biggr] \cdot$$

Emedan  ${\it l}(1-p^2x^2)={\it l}(1+px)+{\it l}(1-px)$ , är tydligen  $I_4$  beroende af de båda förut uträknade integralerna I och  $I_1$ . Om man äfven nu sätter Arc tg $p=\alpha$ , befinnes

$$I_4 = \frac{1}{2}\cot^2\alpha \Bigg[ -\alpha I \frac{\cos 2\alpha}{\cos^4\alpha} + \int\limits_0^{\stackrel{r}{\rlap/}} \frac{\dot{l}(1+px)}{1+x^2} dx + \int\limits_0^{\stackrel{r}{\rlap/}} \frac{\dot{l}(1-px)}{1+x^2} dx \Bigg].$$

Då integralernas värden införas, finner man efter några reduktioner

$$\begin{split} I_4 &= \int\limits_0^p \mathrm{Arc} \, \operatorname{tg} \, x \cdot \frac{x dx}{1 - p^2 x^2} \\ &= \tfrac{1}{2} \cot^2 \alpha \bigg[ -\frac{\pi}{2} \boldsymbol{l} (2 \, \mathrm{Cos}^2 \, \alpha) \, + \tfrac{1}{2} (\pi \, + \, 2\alpha) \boldsymbol{l} \, \mathrm{Cos} \, 2\alpha \\ &- \Big( 1 \, + \, \frac{4\alpha}{\pi} \Big)^2 \boldsymbol{H} \Big( 1 \, + \, \frac{4\alpha}{\pi} \Big) \, + \, 2 \Big( 1 \, + \, \frac{2\alpha}{\pi} \Big)^2 \boldsymbol{H} \Big( 1 \, + \, \frac{2\alpha}{\pi} \Big) \bigg]. \end{split}$$

Den senare, som finnes på sid. 466, är

$$I_5 = \int_0^p \operatorname{Arc} \sin \frac{x}{p} \cdot \frac{x dx}{1 - x^2} \quad (p < 1).$$

Denne kan visserligen genast differentieras i afseende på p, men detta blir mycket beqvämare, om man förut byter om variabel och sätter  $x=p\sin\varphi$ . Då finner man

$$I_5 = \int\limits_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{p^2 \varphi \, \sin \varphi \, \cos \varphi}{1 - p^2 \sin^2 \varphi} d\varphi \, , \label{eq:I5}$$

som genom delvis-integration ger

Man behöfver således blott söka den siste integralen, som må betecknas med  $I_6$ . Om man i eqv.

$$I_{6} = \frac{1}{2} \int_{0}^{\frac{\pi}{2}} \vec{l} (1 - p^{2} \sin^{2} \varphi) d\varphi \tag{a}$$

differentierar i afseende på p, fås

$$\frac{dI_{6}}{dp} = -p \int_{0}^{\frac{\pi}{2}} \frac{\sin^{2} \varphi}{1 - p^{2} \sin^{2} \varphi} d\varphi = \frac{\pi}{2p} - \frac{1}{p} \int_{0}^{\frac{\pi}{2}} \frac{d\varphi}{1 - p^{2} \sin^{2} \varphi}$$

samt genom kända formler

$$\frac{dI_6}{dp} = \frac{\pi}{2p} \left[ 1 - \frac{1}{\sqrt{1-p^2}} \right].$$

Genom integration fås häraf

$$I_6 = C + \frac{\pi}{2} l p + \frac{\pi}{2} l^{\frac{1}{2} + \frac{\sqrt{1-p^2}}{p}} = C + \frac{\pi}{2} l (1 + \sqrt{1-p^2}).$$

Om man här och i eqv. (a) gör p=0, så befinnes  $C=-\frac{\pi}{2}l2$  och följaktligen

$$I_6 = rac{1}{2} \int\limits_0^{\pi} l(1-p^2 \sin^2 \varphi) d\varphi = rac{\pi}{2} l rac{1+\sqrt{1-p^2}}{2} \, .$$

Då detta införes, finner man

$$\begin{split} I_5 &= -\frac{\pi}{4}l(1-p^2) + \frac{\pi}{2}l\frac{1+\sqrt{1-p^2}}{2} \\ &= \frac{\pi}{2}l\frac{1+\sqrt{1-p^2}}{2\sqrt{1-p^2}} \,. \end{split}$$

På det anförda stället finner B. D. H.

$$I_5 = -\frac{\pi}{4} l (1-p^2) + \frac{1}{2} ({\rm Arc} \, {\rm Sin} \, p)^2,$$

hvilket enligt det föregående är falskt. Felet kommer deraf, att han fått  $\frac{d}{dp}$  Arc  $\sin\left(\frac{x}{p}\right) = \frac{1}{\sqrt{p^2-x^2}}$  i st. f.  $\frac{d}{dp}$  Arc  $\sin\left(\frac{x}{p}\right) = \frac{x}{p\sqrt{p^2-x^2}}$ .

Öfversigt af Kongl. Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar, 1887. N:o 5. Stockholm.

Meddelanden från Upsala kemiska laboratorium.

## 128. Om organiska sulfimidoföreningar.

Af P. T. CLEVE.

[Meddeladt den 11 Maj 1887.]

Med sulfimidoföreningar förstår jag en klass organiska föreningar, som innehålla den tvåvärdiga radikalen — $\mathrm{SO}_2$ — $\mathrm{NH}$ —. De bildas genom inverkan af jodvätesyra på klorider af nitrosulfonsyror, hvilken inbördes ställning  $\mathrm{NO}_2$  och  $\mathrm{SO}_2\mathrm{Cl}$  än intaga gent emot hvarandra. Till sin natur äro sulfimidföreningarne indifferenta och ganska beständiga.

## Ortosulfimidobenzol

En lösning af ortonitrobenzolsulfonsyrans klorid i benzol blandades med jodvätesyra, utspädd med ättiksyra. Reaktion inträdde genast vid vanlig temperatur och en af fri jod mörkt färgad, kristallinisk massa erhölls. Den tvättades med kall alkohol och kristalliserades ur kokande isättika, hvarur föreningen vid afsvalning afsatte sig i fina, gula kristallnålar. Föreningen är mycket svårlöslig i kall isättika och i alkohol, äfven i kokande alkohol. Den smälte vid 193° C.

Analys.

0,4006 gr. gaf 0,11 gr. H<sub>2</sub>O och 0,6885 gr. CO<sub>2</sub>.

0,3056 gr. gaf 23 kub.cent. qväfgas mätt öfver kalilut vid 764,5 mm. bar. tryck och 15°.

0,3161 gr. gaf efter oxidation med kaliumklorat och soda 0,4755 gr. BaSO.

I procent

	Funnet.	Beräknadt.
$\mathbf{C}$	46,88	46,45
H	3,05	$3,_{23}$
N	9,00	$9,_{02}$
$\mathbf{S}$	20,66	20,65
0	20,41	20,65
	100,00	100,00.

## Metasulfimidobenzol



En lösning af metanitrobenzolsulfonsyrans klorid i isättika blandades med jodvätesyra och uppvärmdes. Snart erhölls en brun olja, som inom kort kristalliserade. Efter tvättning med kall alkohol erhölls ett gult, glittrande pulver, som kristalliserades ur kokande alkohol. Vid alkoholens afsvalning erhåller man halmgula, små kristaller. Ur en lösning i benzolblandad alkohol anskjuter föreningen i svafvelgula, spetsiga kristaller. Smältpunkt 83°. Föreningen är tämligen lättlöslig i alkohol och utfaller ur en i värme fullt mättad lösning i form af stelnande oljedroppar.

Analys:

0,3449 gr. gaf 0,1027 gr. H<sub>2</sub>O och 0,5971 gr. CO<sub>2</sub>.

0,2636 gr. gaf 20,6 kub.cent. qväfgas, mätt öfver kalilut vid t. 18° och bar. tr. 766,7 mm.

0,2807 gr. gaf 0,4116 gr. BaSO4.

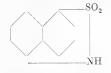
I procent

	Funnet.	Beräknadt.
C	47,20	$46,_{45}$
$\mathbf{H}$	3,33	$3,_{23}$
N	9,28	$9,_{02}$
$\mathbf{S}$	20,14	20,65
0	20,05	20,65
	100,00	100,00.

## Parasulfimidobenzol.

Då jodvätesyra sattes till en kall eterlösning af paranitrobenzolsulfonsyrans klorid, erhölls en tung, brun olja, som med svafvelsyrlighetsvatten befriades från jod. Den löstes lätt i isättika, men ur lösningen erhöllos vid frivillig afdunstning endast oljedroppar. Paraföreningen synes således vid vanlig temperatur vara flytande. Den blef icke analyserad. Kokas den med kalilut, löses den, ehuru svårt, och man erhåller en gulaktig lösning, ur hvilken vid tillsats af en syra afsätta sig oljedroppar liknande den ursprungliga föreningen.

## $a_1 = a_2$ -Sulfimidonaftalin



En lösning af α-nitronaftalinsulfonsyrans klorid¹) i isättika upphettades med en blandning af isättika och jodvätesyra. Inom kort utföll ett gult, tämligen svårlösligt, kristalliniskt pulver med smältpunkten 167°.

Analys:

0,4004 gr. gaf 0,8605 gr.  ${\rm CO_2}$  och 0,1185 gr.  ${\rm H_2O}.$ 

 $0,_{1933}$ gr. gaf 11 kub.cent. qväfgas, mätt öfver kalilut vid temp.  $15^\circ$  och bar. tr. 757 mm.

0,2090 gr. gaf 0,2351 gr.  $BaSO_4$ .

<sup>1)</sup> Öfvers. af K. Vet.-Akad. Förh. 1875, n:o 9, sid. 22.

	Funnet.	Beräknadt.
$\mathbf{C}$	58,63	58,54
$\mathbf{H}$	$3,_{29}$	3,41
N	6,74	6,83
$\mathbf{S}$	15,45	15,61
O	15,89	15,61
	100,00	100,00.

## $\beta$ -Sulfimidonaftalin



Denna förening erhölls af  $\beta$ -nitronaftalinsulfonsyrans klorid<sup>1</sup>) på samma sätt som föregående och bildar fina gula kristallnålar, som äro mycket svårlösliga i alkohol och i isättika. Smältpunkt 180° (pulverformig substans).

## Analys:

0.3798 gr. gaf 0.8167 gr.  $CO_2$  och 0.1155 gr.  $H_2O$ .

0,3348 gr. gaf 19,6 kub.cent. qväfgas, mätt öfver kalilut vid t.  $14,5^{\circ}$  och bar. tr. 755 mm.

0,3639 gr. gaf 0,4184 gr.  ${\rm BaSO_4}$ .

## I procent

	Funnet.	Beräknadt.
$\mathbf{C}$	58,64	58,54
$\mathbf{H}$	3,37	3,41
N	6,93	6,83
$\mathbf{S}$	15,79	15,61
0	15,27	15,61
	100,00	100,00.

## $\gamma$ -Sulfimidonaftalin

$$m C_{10}H_6$$
  $m SO_2$ 

Denna förening erhölls af  $\gamma$ -nitronaftalinsulfonsyrans klorid²) på samma sätt som de bägge föregående föreningarne. Den bildar

<sup>1)</sup> Öfvers. af K. Vet.-Akad. Förh. 1876, n:o 7, sid. 53.

<sup>2)</sup> Öfvers. af K. Vet.-Akad. Förh. 1886, n:o 7, sid. 209.

öfversigt af K. vetensk.-akad. förhandlingar 1887, N:0  $5.\,$  247

glänsande, citrongula, fina nålar, som äro ganska svårlösliga i isättika och mycket litet lösliga i alkohol. Smältpunkten är 124° (pulverformig substans).

Analys:

0,2800 gr. gaf 0,0856 gr.  $H_2O$  och 0,6057 gr.  $CO_2$ .

 $0,_{2977}$  gr. gaf 17 kub.cent. qväfgas, mätt öfver kalilut vid t.  $13^{\circ}$  och bar. tr. 773 mm.

0,2763 gr. gaf 0,3159 gr. BaSO<sub>4</sub>.

I procent:

	Funnet.	Beräknadt
$\mathbf{C}$	59,00	58,54
$\mathbf{H}$	3,40	3,41
$\mathbf{N}$	6,96	6,83
$\mathbf{S}$	15,70	15,61
O	14,94	15,61
	100,00	100,00.

## 9-Sulfimidonaftalin

$$\mathrm{C_{10}H_6} {\overset{\mathbf{NH}}{<}} \overset{\mathbf{NH}}{\mathrm{SO_2}}$$

Denna förening erhölls på samma sätt som de förut beskrifna, men af 3-nitronaftalinsulfonsyrans klorid<sup>1</sup>). Föreningen liknar fullkomligt den nyss beskrifna och bildar citrongula, fina nålar, som äro ytterst svärlösliga i kokande isättika, alkohol, benzol o. s. v. Smältpunkten är 173—174° (pulverformig substans). Kokande acetanhydrid löser föreningen, som vid afsvalning oförändrad utkristalliserar.

Analys:

0,3160 gr. gaf 0,6836 gr. CO, och 0,0974 gr. H,O.

 $0,2217~{
m gr.}$  gaf  $12,5~{
m kub.cent.}$  qväfgas, mätt öfver kalilut vid  $14,5^{\circ}$  t. och  $766~{
m mm.}$  bar. tr.

0,1823 gr. gaf 0,2110 gr.  $BaSO_4$ .

<sup>1)</sup> Öfvers, af K. Vet.-Akad, Förh, 1878, n:o 2, sid. 33.

Öfversigt af K. Vet.-Akad. Förh. Årg. 44. N:o 5.

I procent:

	Funnet.	Beräknadt
$\mathbf{C}$	58,99	58,54
$\mathbf{H}$	$3,_{42}$	3,41
N	6,77	6,83
$\mathbf{S}$	15,90	15,61
О	14,92	15,61
	100,00	100,00

Dessa sulfimidoföreningar tillhöra en ny klass organiska föreningar, hvilka innehålla den tvåvärdiga radikalen  $\mathrm{NH-SO_2}$ . De synas således med största sannolikhet vara inre anhydrider till amidosulfonsyror eller analoga med laktamerna, som innehålla radikalen  $\mathrm{NH-CO}$  och laktonerna, som utmärkas af gruppen  $\mathrm{O-CO}$ . Laktonerna uppstå i allmänhet genom förlust af 1 mol. vatten bildad på bekostnad af radikalerna  $\mathrm{OH}$  och  $\mathrm{NH_2}$ , af hvilka åtminstone  $\mathrm{OH}$  oftast befinner sig i en mer eller mindre förlängd sidokedja, som till  $\mathrm{NH_2}$  intager ortoställning. Bland laktonerna finnas dock några som ansluta sig till sulfimidoföreningarne. Genom att reducera ortonitrobenzoldehyd med tenn och ättiksyra erhöllo nämligen FRIEDLÄNDER och HEN-RIQUES 1) antranil,

CO analog med 
$$o$$
-sulfimidobenzol NH

Piutti<sup>2</sup>) har beskrifvit en anhydrid till metaamidobenzoesyra, kallad *amidobenzoid*. Genom inverkan af anilin på metaamidobenzoesyra erhöll Piutti i första hand amiden

$${\rm C_6H_4}{<}{\rm CO}{\,\stackrel{\sim}{-}\,}{\rm NH}{\,\,\stackrel{\sim}{-}\,}{\rm C_6H_5}$$
 (3).

Genom upphettning till 200° afger denna förening anilin, och amidobenzoid uppstår. PIUTTI skrifver visserligen denna formel på följande sätt:

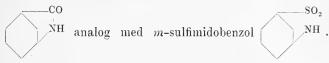
<sup>1)</sup> Ber. Deut. Ch. Ges. XV, p. 2105, 1882.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Ber. Deut. Ch. Ges. XVI, p. 1321, 1883.

ÖFVERSIGT AF K. VETENSK.-AKAD. FÖRHANDLINGAR 1887, N:0 5. 249

$$C_6H_4 < \frac{NH - CO}{CO - NH} > C_6H_4$$
,

men intet skäl finnes hvarför man icke skulle häldre kunna antaga den enklare formeln



Antager man PIUTTIS formel, skulle amidobenzoiden komma att innehålla 8 kolatomer och 2 qväfveatomer i sluten bindning, hvilket är minst sagdt osannolikt. Om den enklare formeln för amidobenzoid antages, eger man i denna förenings bildningssätt ett sällsynt exempel på anhydridbildning genom inverkan på hvarandra af sidokedjor i metaställning.

För uppkomsten af sulfimidoföreningar är det likgiltigt i hvilken inbördes ställning sidokedjorna  $\mathrm{NO_2}$  och  $\mathrm{SO_2Cl}$  befinna sig. Dessa föreningar bildas nämligen lika lätt om de nämda sidokedjorna befinna sig i ortoställning som om de hafva ett från hvarandra så aflägset läge som de heteronukleala  $\alpha_1$ - och  $\alpha_2$ -ställningarne i naftalinmolekylen. Så vidt jag har mig bekant eger ett analogt förhållande rum endast vid bildandet af diazosulfonsyror, hvilka innehålla radikalen  $\mathrm{SO_2} - \mathrm{O} - \mathrm{N} = \mathrm{N}$ , ersättande tvänne väteatomer i benzolens eller naftalinens hufvudkedja, dessa två väteatomer må nu intaga hvilken inbördes ställning som hälst. Det vill häraf synas som skulle svafvelatomen i sulfimidoföreningarne och i diazosulfonsyrorna medföra möjligheten för bildandet af slutna kedjor, hvilka utgöras af ett större antal atomer än sådana slutna kedjor, som bestå af blott kolatomer eller af kol- och qväfveatomer.

Anmärkningsvärda äro föröfrigt sulfimidoföreningarnes stora beständighet och indifferentism, hvilka synas föga öfverensstämma med dessa föreningars natur af anhydrider till amidosulfonsyror.

## Skänker till Vetenskaps-Akademiens Bibliothek.

(Forts. från sid. 234.)

Verona. Accademia d'agricoltura, arti e commercio.

Memorie. (3) Vol. 62. 1885. 8:o.

Washington. U. S. geological survey.

Monographs. Vol. 11. Russell, E. C. Geological history of lake Lahontan. 1885. 4:o.

Bulletin. N:o 30-33. 1886. 8:o.

Mineral resources of the United States. 3 (1885). 8:o.

— U. S. Coast and geodetic survey.

Report. 1884/85: P. 1-2. 4:o.

Smithsonian institution.

Annual report. 1884: P. 2. 8:0.

- Biological society.

Proceedings. Vol. 3 (1884/86). 8:o.

#### Bokhandlaren Hr I. Hæggström.

Hollgren, C. A. Foglarnes språk. Sthm 1884. 8:0.

Wetterhoff, O. Från skog och sjö; jagt- och fångstfärder. Sthm 1883. 8:o.

#### Bokhandlaren Hr C. J. Lundström.

Bygdén, L. Upsala universitets matrikel. Upsala 1883. 8:0.

#### Utgifvare och författare.

Henning, E. Über zwei weniger bekannte Hymenomyceten. Kassel 1886. 8:o.

LINDBERG, S. O. Om fruktgömmet hos Cariceæ. Hfors 1885. 8:0.

Phragmén, E. Sur un théorème concernant les fonctions elliptiques. Sthm 1884. 4:0.

- Småskrifter. 3 st.

THORELL, T. On Proscorpius Osbornei Whitf. Salem 1886. 8:0.

Albrecht, P. Über die cetoide Natur der Promammalia. Jena 1886. 8:0.

- Småskrifter. 3 st.

Öfversigt af Kongl. Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar 1887. N:o 5. Stockholm.

# Om thoriums eqvivalent- och atomvigt. Af Gerhard Krüss och L. F. Nilson.

[Meddeladt den 11 Maj 1887.]

I sammanhang med en undersökning af s. k. uranothorit från Arendal utfördes redan för några år sedan en bestämning af thoriums eqvivalent<sup>1</sup>), som gaf värdet 58,1<sup>2</sup>), medan tidigare försök af andra författare, såsom BERZELIUS, CHYDENIUS, DELAFONTAINE, HERMANN, CLEVE mestadels gifvit högre tal<sup>3</sup>).

Thoriums atomvigt har man åter på senare tiden, om också ingen ångtäthetsbestämning å någon af dess föreningar förelegat, som kunnat till fullo afgöra frågan härom, allmänt velat sätta fyra gånger så hög som eqvivalenten. För denna åsigt har man anfört flera stöd, hufvudsakligen hemtade från metallens och oxidens fysikaliska egenskaper och framförallt talade för densamma metallens specifika värme, för hvilket ett sådant värde blifvit funnet, att detsamma, när Th = 232.4, medförde ett helt normalt atomvärme eller 6.4 för detta likasom för de flesta andra grundämnen $^4$ ).

För ett par år sedan bestämde emellertid TROOST<sup>5</sup>) thoriumchloridens ångtäthet, men erhöll dervid värden, som syntes honom bevisa, att thorium icke vore fyrvärdigt utan snarare

<sup>1)</sup> L. F. NILSON. Denna tidskr. 1882, n:o 7, s. 3.

<sup>2)</sup> När O = 8, S = 16.

<sup>3)</sup> Kritiska anmärkningar öfver dessa bestämningar återfinnas i nyss anförda afhandling.

<sup>4)</sup> L. F. Nilson. Denna tidskr. 1883. N:o 1, s. 3.

b) Compt. rend. 101, 360 (1885).

måste räknas till de tvåvärdiga grundämnenas grupp. Ett  $T^{\rm H}=116$  finner dock svårligen någon plats i elementens naturliga system. Förnyade bestämningar af denna konstant vore derför af behofvet högt påkallade och vi hafva, såsom följande meddelande kommer att visa, med anledning deraf dels ånyo företagit bestämningar å thoriums eqvivalent och dels genom en serie ångtäthetsbestämningar a dess chlorid afgjort frågan om thoriums atomvärde, utan att dervid vara i tillfälle att bekräfta den af Troost uttalade meningen.

1. Framställning af ren thorjord ur thorit från Brevig. För att vid våra försök icke lida någon inskränkning genom otillräckligt material, framställdes rent thoriumsulfat i ganska stora quantiteter. I arbete togos 2 kg. thorit från Brevig¹) eller samma mineral, hvari BERZELIUS, såsom bekant är, upptäckte thorium. Vid ett föregående tillfälle hade väl thorit från Arendal redan blifvit förarbetad i lika stor mängd, men det var nu af intresse att vid likartadt tillvägagående pröfva äfven brevigmineralet på dess närmare beståndsdelar. Äfven deri kunde nästan alla öfriga sällsynta jordarter uppvisas, om hvilkas förhandenvaro i mineralet man förut blott egde en mycket ringa och begränsad kännedom<sup>2</sup>). För att erhålla thoriumsulfat i rent tillstånd, begagnade vi en modifikation af det förfarande, som förut blifvit lagdt till grund för bearbetningen af arendalsthorit, och funno i detsamma en väg, på hvilken man ännu hastigare och begvämare än förr kan framställa stora qvantiteter af en thorjord, som är fullständigt fri från alla andra henne i naturen åtföljande sällsynta jordarter.

Mineralpulvret utrördes med vatten och en passande, något öfverskjutande mängd svafvelsyra, massan intorkades, pulveriserades fint och befriades till sist från svafvelsyreöfverskott

<sup>1)</sup> Detta mineral inköptes 1881 jemte 2 kg. thorit från Arendal och 2 kg. fergusonit från samma fyndort för ett anslag om 900 kr., som stiftelsen "Lars Hiertas Minne" vid denna tidpunkt frikostigt ställde till mitt förfogande.
L. F. N.

<sup>2)</sup> Se härom en kommande uppsats.

genom lämplig upphettning i platinaskålar. Återstoden infördes småningom i 6—7 delar is och isvatten, för att i möjligaste mån undvika all uppvärmning, hvarigenom det vattenfria thoriumsulfatet direkt öfvergår i hydratisk och svårlöslig form. Den olösta återstoden upphettades, för att i vattenfritt tillstånd öfverföra deri möjligen inblandadt hydratiskt sulfat, och behandlades ännu en gång med isvatten, hvarpå den olösta kiselsyran affiltrerades och genom pressning befriades från moderlut.

Den starkt gulfärgade sulfatlösning, som sålunda erhållits, fälldes med öfverskjutande ammoniak i kokning, hydraten tvättades genom dekantering med vatten tills filtratet ej mer visade sig hålla någon kalk, befriades härigenom från alkalier och alkaliska jordarter och löstes till sist i saltsyra. Ur denna lösning fälldes de sällsynta jordarterna medelst oxalsyra, oxalaten tvättades med kokande vatten tills det ej mer höll något jern, hvarpå de afsögos, torkades och glödgades. Ur 2 kg. thorit erhölls på detta sätt 857 gr. jord af en svag, brunaktigt gul färgton; genom behandling med afpassad mängd svafvelsyra och något vatten, massans intorkning och afrökning öfverfördes densamma återigen i vattenfritt sulfat, hvilket vägde 1486 gr. Detta sulfat af den råa thoritjorden var färgadt svagt svafvelgult och innehöll utom thoriumsulfat salter af ceritoxider och ytterjordar, hvilkas närvaro i thorit från Brevig till dels gåfvo sig tillkänna redan i det absorptionspektrum, som det råa sulfatets lösning visade; men dessutom förekom deri ock en ringa mängd mangan, som enligt hvad förr blifvit anmärkt, gerna medföljer de sällsynta jordarternas oxalat, ehuru lösligt i saltsyra.

För att ur denna blandning framställa rent thoriumsulfat och aflägsna föroreningarne använde vi i hufvudsak samma förfarande, som för ändamålet begagnades vid arendalsthoritens förarbetning, grundande sig derpå att de vattenfria sulfaten, som lätt lösas af isvatten, vid vanlig rumvärme öfvergå i vattenhaltig form, hvarvid thoriumsulfaten  ${\rm Th}2{\rm SO}_4+8$  eller  $9{\rm H}_2{\rm O}$ , såsom jemförelsevis vida svårlösligare än ceritoxidernas och ytterjordarnes motsvarande salter, till stor del utfalla, under det de

senare stanna i moderlutarne. Då filtrering af större mängder sulfatlösning vid 0° är ganska tidsödande, omständlig och ingalunda syntes oss nödvändig, så förenklade vi förfarandet i väsendtlig mån genom att utesluta densamma. Vid förarbetandet af arendalsthoriten hade nämligen genom försök funnits, att den ringa mängd olöst återstod, som genom filtreringen afskildes, innehöll en jord af samma molekylarvigt som den, hvilken förekom i det sulfat, hvaraf den utgjorde den olösta resten. Ofta täpper sig ock filtrumporerna genom utkristalliseradt vattenhaltigt salt, såsnart rumtemperaturen är för hög, hvilket förorsakar olägenheter och besvär.

Det anförda råsulfatet 1486 gr. infördes småningom i 6 liter is och isvatten uti en stor porslinskål och hölls genom liflig omröring städse väl uppslammadt i vätskan, hvilkens temperatur icke öfversteg 0°. Inom en half timme hade nästan allt sulfat gått i lösning, endast en helt obetydlig qvantitet vattenhaltigt thoriumsulfat, hvars bildning oaktadt den låga temperaturen icke kunnat undvikas, stannade olöst. Utan att afskilja detta öfverlemnades lösningen under någon tid åt sig sjelf, för att antaga rummets temperatur, hvarvid omkring 2/3 af råsulfatets vigt afsatte sig såsom en tung hvit fällning, hufvudsakligen af Th2SO4. 8H2O, å kärlets botten, under det att en mindre del thoriumsulfat och nästan allt sulfat af de inblandade jordarne stannade lösta i moderluten. Denna afhälldes, sulfatfällningen afsögs med sugpumpen och tvättades på tratten med kallt vatten fri från moderlut. Filtrat och tvättvatten förenades med moderluten och afdunstades till torrhet. Det utfälda thoriumsulfatet gaf genom försigtig upphettning öfver fri eld 1148 gr. vattenfritt salt, som på samma sätt behandladt med 5 liter isvatten ånyo fälldes vid omkring 20° och sålunda gaf 957 gr. två gånger renadt vattenfritt thoriumsulfat. I den första moderluten stannade sålunda 56,3 i den andra blott 38,2 gr. sulfat pr liter. Med användning af ett 12 cm. tjockt vätskelager visade den förra 18 absorptionslinier i spektrum, då den senare moderluten under alldeles samma förhållanden endast gaf den gamla didymens D-linie i en bredd af 1-2 våglängder. De thoriumsulfatet förorenande

öfversigt af K. vetensk.-akad. förhandlingar 1887, N:0  ${f 5.}$  255

jordarne aflägsnades sålunda genom det följda tillvägagåendet synnerligen hastigt.

De sulfat, som stannat lösta i moderlutarne behandlades i vattenfritt tillstånd upprepade gånger med isvatten på samma sätt som råsulfatet ända tills moderluten efter det utfallande thoriumsulfatet i spektrum blott visade didymens D-linie i ofvan angifna intensitet. På detta sätt erhöll man slutligen 1317 gr. vattenfritt sulfat af samma renhetsgrad. När detta behandlades med 6 liter isvatten lemnade det en moderlut, hvari med användning af ett 13 cm. lager didymens D-linie knappast mer stod att iakttaga. En del af det derur fällda thoriumsulfatet renades, på sätt nedan kommer att anföras, i och för användning till eqvivalentbestämning och gaf ett värde af 57,43-57,49 för deri förekommande thorium, under det att, såsom ofvan angifvits, förr 58,1 blifvit funnet. Materialet var alltså redan nu nästan rent. Då sulfatets framställande i fullständigt rent tillstånd åtföljdes af flera eqvivalentbestämningar, så hänvisas med afseende på densamma till följande afdelning.

2. Bestämning af thoriums eqvivalent. Det vattenfria thoriumsulfatet behandlades för fjerde gången med isvatten. En del af det dervid fällda vattenhaltiga sulfatet renades i och för eqvivalentbestämning på följande sätt. Den klara lösning, som erhölls genom det vattenfria saltets behandling med isvatten, fälldes i kokning med öfverskjutande ammoniak, hydratet tvättades, löstes i saltsyra och fälldes ånyo på samma sätt. Det rentvättade hydratets lösning i saltsyra behandlades med svafvelväte och filtratet från den obetydliga fällningen försattes med sublimerad oxalsyra, oxalatet tvättades, torkades och glödgades, hvarpå den vunna thorjorden öfverfördes i sulfat genom särskildt omdestillerad svafvelsyra och vatten. Af detta vattenfria sulfat bereddes medelst för ändamålet framställdt rent vatten lösningar, hvarur kristaller af vattenhaltigt thoriumsulfat fick anskjuta.

Flera försök gjordes att genom afdunstning af dylika lösningar i och för eqvivalentbestämningarne vinna en produkt af konstant sammansättning, men fruktlöst, och detta ehuruväl värmegraden vid afdrifningen af den öfverskjutande svafvelsyran stegrades högre än nödvändigt var. Sådana icke förut kristalliserade sulfat lemna nämligen endast otillförlitliga resultat, hvarför vi ock, såsom förut vid eqvivalentbestämningen med arendalthorit till material blifvit gjordt, valde ett vattenhaltigt, kristalliseradt thoriumsulfat såsom utgångspunkt för framställning af det vattenfria saltet i och för det angifna ändamålet.

Det sulfat, som kristalliserade ur den nyss angifna lösningen, innehöll emellertid aldrig 9 mol. kristallvatten; vare sig lösningen var neutral eller innehöll mindre eller mera fri svafvelsyra, alltid afsatte sig ett och samma salt:  ${\rm Th2SO_4} + {\rm 8H_2O}$ , ehuru rumtemperaturen varierade mellan 6—18° C. Det förra saltet kunde öfverhufvud under loppet af denna undersökning aldrig erhållas, hvilket framgår af följande vattenbestämningar, som gjorts å de kristalliserade produkter, hvilka lagts till grund för eqvivalentbestämningarne:

Försök.	Invägdt salt.	Vattenl gr.	proc.	Temperatur v kristallisation	
1.	2,8479	0,7279	25,57	8°)	
2.	3,2582	0.8326	25,55	16° } Lö	isningen neutral.
3.	0,3876	0,0988	25,50	6.}	
4.	1,5910	0,4049	25,45	6°} Lö	sningen försatt med ett r droppar H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .
5.	1,7889	0,4551	25,44	$12^{\circ}$	
6.	1,5609	0,3979	25,49	6° ( <sub>Lö</sub>	sningen försatt med H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
7.	1,1551	0,2944	25,49	18°∫ i a	alltmer tilltagande mängd.
8.	2,0698	0,5281	25,51	$7^{\circ}$	
9.	2,0419	$0,5  {\scriptstyle 2}  0  2$	25,47	$7^{\circ}$ $\begin{cases} su\\ sv: \end{cases}$	llfat löst i 3-procentig afvelsyra.
		Medeltal	25,49	7	

Ur formeln  ${\rm Th2SO_4}$ .  ${\rm 8H_2O}$  beräknas vattenhalten till 25,33 proc. och saltet med 9 mol. vatten innehåller 27,38 proc. deraf. Analysen visar, att den förra föreningen städse bildades; det nu och förr¹) anmärkta öfverskottet af 0,1-0,2 proc. utöfver den teoretiskt beräknade vattenhalten är säkerligen beroende på saltets

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) L. F. Nilson. anf. st. 1882. N:o 7. S. 13.

hygroskopicitet. Redan af det kristalliserade saltets utseende var det klart, att endast detta salt afsatte sig; det ansköt nämligen alltid i vårtformiga aggregat. Af hvilken anledning vi icke voro i stånd att erhålla saltet med den högsta vattenhalten, hvilket eljest afsätter sig i stora vackra kristaller, har hittills icke kunnat utrönas. Emellertid lemnade det andra, vattenfattigare saltet vid försigtig upphettning ett vattenfritt sulfat af konstant sammansättning, hvilket lades till grund för eqvivalentbestämningarne, som med användning af en med isvatten upprepade gånger behandlad produkt lemnade följande värden:

Utfälldt antal gånger. Thoriums eqvivalent. Medeltal.

3	57,49 $57.43$	57,460
4	57.85 $57.86$	57,855
5	57,97 $57,98$	57,975
6	57,99 $57,96$	57,975

Efter en fem gånger upprepad behandling af sulfatet med isvatten blef eqvivalenten sålunda funnen konstant och full-komligt lika hög som vid de ofvan anförda bestämningarna å thoriumsulfat ur arendalsthorit, hvilket renats enligt ett i någon mån olika förfaringssätt. Då man förr till grund för beräkningarne lade förhållandet O=16, men i detta meddelande, i öfverensstämmelse med MEYER-SEUBERTS atomvigter, deremot O antages = 15,96 och förut någon reduktion af den skenbara vigten till lufttomt rum icke blifvit gjord, så upptagas de fyra analoga bestämningarne å material från Arendal under n:is 5—8 i nedan anförda tabell, som tillika lemnar alla nödiga uppgifter rörande de utförda eqvivalentbestämningarne med fem gånger (n:is 1—2) och 6 gånger (n:is 3—4) på ofvan anfördt sätt renadt thoriumsulfat, framställdt ur thorit från Brevig, om vi tillägga, att de senare bestämningarne i allo utfördes på samma

258 KRÜSS & NILSON, THORIUMS EQVIVALENT- OCH ATOMVIGT.

sätt som de å arendalsmaterialet förut offentliggjorda analyserna, till hvilka vi sålunda få hänvisa.

		_			m. c	Thoriv	ms	eqvivalent	
Fö	Invägdt	Funne	n SO <sub>3</sub>	Funner	n ThO <sub>2</sub>	beräknad	ur	beräknad I	ur
Försök	sulfat.				•	$R_2O:SO$	3	$R_2SO_4:R$	20
		gr.	proc.	gr.	proc.	O=15,96.	medium.	0=15,96.	medium.
1									
1.	1,1630	0,4385	37,704	0,7245	62,296	57,973	1	57,993	)
2.	0,8607	0,3245	37,702	0,5362	62,298	57,980	57	58,000	57
3.	1,5417	0,5812	37,699	0,9605	62,301	57,989	976	58,009	57,996
4.	1,5217	0,5738	37,708	0,9479	62,292	57,963		57,983	
5.	1,4467	0,5454	37,700	0,9013	62,300	57,986	)	58,006	)
6.	1,6970	0,6398	37,702	1,0572	62,298	57,980	53	58,000	57,
. 7.	2,0896	0,7879	37,706	1,3017	62,294	57,969	978	57,989	998
8.	1,5710	0,5923	37,702	0,9787	62,298	57,979		57,999	
S:a	11,8914	4,4834	· _ ·	7,4080	_			_	
Med.		_	37,703		62,297	57,977		57,997	

Af den gifna sammanställningen finner man, att föga differerande värden för thoriums eqvivalent erhållas, man må nu till grund för beräkningen lägga vare sig förhållandet mellan den vägda jorden och thoriumsulfatets vigtsförlust vid glödgning,  ${\rm ThO_2:2SO_3}$ , eller mellan det invägda sulfatet sjelft och thorjorden,  ${\rm Th2SO_4:ThO_2}$ . Den öfverensstämmelse, som de båda talen 57,977 och 58,997 visa, lemnar ett vittnesbörd om den använda metodens utmärkta brukbarhet för ändamålet. Då vidare för thorium ur brevigsthorit nästan alldeles samma eqvivalent blifvit funnen som för metallen, framställd ur arendalsthorit, ehuruväl det förra materialet renades enligt ett något förändradt förfaringssätt — differensen mellan eqvivalenterna är endast = 0.002 — så torde härmed frågan om verkliga storleken af thoriums eqvivalent kunna anses löst.

3. Bestämning af thoriumchloridens ångtäthet. Det har ofvan redan blifvit anmärkt, att Troost<sup>1</sup>) på grund af ångtäthets-

<sup>1)</sup> Compt. rend. 101,360 (1885).

bestämningar, som han till ett antal af tre för ett par år sedan utförde och hvilka gåfvo honom värdena  $5,90,\ 7,01$  och 7,49, ansett sig kunna draga den slutsatsen att thoriummetallen icke, i likhet med hvad man på senare tiden och hufvudsakligen med stöd af metallens och thorjordens fysikaliska egenskaper varit böjd antaga, vore att anse såsom tetravalent, utan i stället representerade endast två frändskapsenheter. De af honom funna värdena för chlorföreningens ångtäthet öfverensstämde nämligen vida närmare med formeln för chloriden såsom ThCl<sub>2</sub> än såsom ThCl<sub>4</sub>, enär specifika vigten i gasform för den förra beräknas till 6,464, för den senare deremot till 12,928.

De af TROOST till stöd för denna åsigt åberopade värdena för chloridens ångtäthet stämma, såsom man finner, icke synnerligen väl öfverens sinsemellan; å andra sidan har han uraktlåtit att i sitt meddelande lemna tillfyllestgörande uppgifter rörande de förhållanden, under hvilka bestämningarne blefvo utförda; så finner man bland annat icke någon redogörelse för framställningssättet, egenskaperna och sammansättningen af den chlorid, som legat till grund för desamma. I följd häraf syntes oss de anförda bestämningarne knappast vara egnade att afgöra den vigtiga frågan. Hr TROOST sjelf synes också, om vi få döma af hans yttrande, att han framdeles ernade återupptaga försöken och utföra nya bestämningar under andra förhållanden, icke hafva varit fullt tillfreds med desamma. Då nu emellertid sedan dess redan ett par år gått till ända, utan att han fullföljt den yttrade afsigten, hafva vi ansett oss kunna upptaga denna undersökning till afgörande och lägga till grund derför det stora, rena thoriummaterial, som vi enligt det föregånde egde till vårt förfogande.

Ren thoriumchlorid framställde vi genom inverkan af torr chlorvätegas på metalliskt thorium i närmaste öfverensstämmelse med det tillvägagående som förr blifvit begagnadt för framställning af chlorberyllium<sup>1</sup>). Reaktionen försiggår under eldutveck-

L. F. NILSON och OTTO PETTERSSON. Bih. t. K. Vet. Akad:s handl. Bd. 11. N:o 6. (1885).

ling vid begynnande rödglödgningshetta. Den thoriummetall, som låg till grund för chloridberedningen var utreducerad ur det rena thoriummaterialet från ofvan meddelade eqvivalentbestämningar genom inverkan af natriummetall på kaliumthoriumchlorid uti slutet kärl af smidesjern på förr närmare angifvet sätt1). Till försök 3. begagnade vi för jemförelsens skull en liten qvantitet metall, som ännu fans qvar af det förr ur arendalsmaterialet framställda preparatet. Äfven den ur brevigthoriten vunna metallen bildade ett glittrande kristallpulver och höll omkring 92 proc. thorium, 7-8 proc. thorjord och en mycket obetydlig qvantitet jern. Den i metallen inblandade thorjordshalten återstår efter chloridens förflygtigande fullkomligt oförändrad; metallens ringa jernhalt öfvergår deremot naturligtvis till ferrochlorid, hvilket dock icke förorsakar någon olägenhet, emedan thoriumchloriden jemförelsevis med denna är högst betydligt mindre flygtig i chlorväteströmmen, hvarföre det också icke är förenadt med någon svårighet, att framställa preparat af thoriumchlorid, hvilkas lösning i vatten icke i minsta mån färgas af rhodankalium.

Den stora svårighet, med hvilken thoriumchlorid först vid begynnande hvitglödgningshetta kan bringas att förflygtiga, tvingade till en förändrad anordning vid dess framställande. Metallen inlades i det trånga platinaröret och reaktionen fick som vanligt försiggå, medan detta var omgifvet af ett skyddsrör af glas. Sedan densamma var afslutad, hvilket märktes derpå, att den i Schiff's apparat uppsamlade vid reaktionen bildade fria vätgasen icke mera ökade sin volym, lät man rören kallna, medan en långsam ström af chlorväte fortfarande fick stryka derigenom. Det förra skyddsröret borttogs derpå, platinaröret instacks skyndsamt med sin främre ända uti ett förut dertill noggrannt anpassadt glasrör och försågs med ett skyddsrör af sammanrulladt platinableck. Derpå upphettades platinaröret, som endast hade en diameter af 3 mm., i fulla lågan af en god Bunsen's brännare. Först med användning af en så intensiv

<sup>1)</sup> L. F. Nilson. Om metalliskt thorium. Denna tidskr. 1882. N:o 7. S. 25.

hetta lyckades man småningom framsublimera thoriumchloriden uti sjelfva den yttersta ändan af platinaröret, under det att den inblandade thorjorden qvarlåg oförändrad på den plats i röret, der metallpreparatet blifvit lagdt, och den af dess jernhalt bildade ferrochloriden genom måttlig upphettning af detsamma långt förut passerat in i det öfvergripande glasröret, allt under det att en långsam ström af chlorväte fick passera derigenom. Slutligen sögs en torr luftström genom rören, platinarörets främre ända med deri innesluten chlorid afklipptes, formades, inlades i ett väl slutet glasrör, vägdes och användes vid ångtäthetsbestämningen.

Thoriumchloriden erhölls på det angifna sättet i form af vackra, glänsande, solfjäderformigt grupperade, färglösa, välbildade nålar eller prismer, som i luften så långsamt förändrades, att de kunde ligga på ett urglas under mikroskopets synfält flera timmar, innan deras kanter och ytor syntes angripna af luftens fuktighet. Fullt torr och ren thoriumchlorid är alltså icke till den grad hygroskopisk, som man på grund af hittills förekommånde uppgifter derom kunnat tro 1).

Redan qvantiteten af den vätgas, som vid reaktionen frigjordes, uppsamlades och mättes i Schiff's apparat, gaf i förhållande till den använda metallqvantiteten vid handen, att den produkt, som på anfördt sätt bildats, verkligen var thoriumchlorid och icke en oxichlorid eller möjligen thoriumchloroform. En bestämning af dess chlorhalt ådagalade också på det otvetydigaste, att den valda utvägen för framställningen gaf oss en fullkomligt ren produkt.

0,2502 gr. i platinaröret på nyss anförda sätt sublimerad och innesluten chlorid löstes i vatten, lösningen fälldes med silfversalt och lemnade 0,3827 gr. chlorsilfver, motsvarande 0,09464 gr. chlor eller 37,83 proc., under det att ur chloridens formel beräknas en chlorhalt af 37,89 proc.

<sup>1)</sup> GMELIN-KRAUT. Handb. d. unorg. Ch. II, 2, 690.

Ångtäthetsbestämningarne företogos med användning af denna rena chlorid i kärl af platina och kolsyreatmosfer enligt ett förfarande, som nyligen blifvit utförligt beskrifvet 1) och gåfvo oss de resultat, som återfinnas i följande tabell:

Fa	Тетр	eraturbestär	nning.	Î	Ångtäthetsb	estämning.	
Försök.	Undan- trängd gasvolym.	Mätrörets tempera- tur.	Försöks tempera- tur.	Invägd ehlorid.	Undan- trängd gasvolym.	Mätrörets tempera- tur.	Funnen ångtät- het.
1.		16,9	c:a 1400 <sup>2</sup> )	0,1012 gr.	7,958 cc.	16,9	9,835
2.	100,742 cc.	15,7	1270	0,1854 »	12,766 "	15,7	11,232
3.	98,275 "	$14,_{2}$	1140	0,1373 »	9,786 »	14,2	11,556
4.	98,075 »	14,3	1102	0,1926 »	12,657 »	14,3	12,418
5.	97,263 »	15,3	1057	0,1708 »	11,329 »	15,3 .	12,424

Det ur formeln för thoriumtetrachlorid beräknade värdet  $\ddot{a}r = 12,928$ .

Med de anförda bestämningarne är det afgörande beviset lemnadt för thoriummetallens fyratomighet; de ådagalägga jemväl, att de slutsatser med afseende på valensen, som man dragit ur metallens och thorjordens fysikaliska egenskaper, voro väl grundade.

Såsnart försökstemperaturen hölls skäligen låg eller vid 1000—1100° C. erhöllos värden, som i det allranärmaste öfverensstämma med det teoretiskt beräknade talet. Stegrades hettan åter helt obetydligt öfver sist anförda temperatur eller till 1140° C., utföll ångtätheten vida lägre, hvilket utan tvifvel är derpå beroende, att chloriden vid denna temperatur dissocieras i fri chlor och någon lägre chlorbindningsgrad af thorium. Med temperaturens stigande erhålles nämligen, såsom man finner af försöksserien, allt mindre och mindre värden, uppenbarligen föranledda af en alltjemnt i ökad grad fortgående dissosiation. I platinacylindern, som uppdrogs ur den glödande ugnen och fick kallna i luften

L. F. Nilson och Otto Pettersson, Bih. till K. Vet. Akad:s handl. Bd. 11.
 N:o 6 (1885); Journ. f. prakt. Ch. (2) 33, 1 (1886); Ann. de ch. et de phys. (6) IX, 554 (1886).

<sup>2)</sup> Temperaturbestämningen gick förlorad, men hettan var vida högre än i det följande försöket och steg säkerligen till 1400° C.

medan den ännu var hermetiskt förenad med den öfriga försöksapparaten, stod emellertid icke någon fri chlor att upptäcka. Det
är ju också antagligt, att den frigjorda chloren vid aftagande
värmegrad antingen återförenar sig med den vid högre hetta
producerade thoriumsesqui- eller dichloriden till tetrachlorid,
eller också att den upptages och bindes af platinan i cylindern.

Det är möjligt, att en lägre temperatur än 1057° C. skulle lemnat oss tal, ännu närmare öfverensstämmande med det beräknade värdet än dem, vi funnit. Emellertid förtjenar det anmärkas, att förgasningen af chloriden redan vid denna värmegrad icke försiggick fullt i ett enda ögonblick. Alltför möjligt är det väl också, att thoriumchlorid icke utan en ringa partiel sönderdelning låter förgasa sig uti en atmosfer af kolsyra, ehuruväl densamma är flygtig utan sönderdelning uti chlorväte, såsom dess ofvan angifna framställningssätt synes angifva. Säkert är emellertid, att mellan 1102 och 1140° C. ligger den temperaturgräns, som thoriumchlorid icke utan betydande dissociation förmår fördraga i en atmosfer af förra slaget.

På grund af hvad här blifvit anfördt skulle man kunna känna sig frestad till den förmodan, att de utomordentligt låga värden, som Troost vid sina försök erhållit för thoriumchloridens ångtäthet kunde vara beroende på en dylik sönderdelning af thoriumchloriden. Emellertid måste dervid förutsättas, att den af honom använda försökstemperaturen skall hafva varit betydligt hög, hvilket likväl långt ifrån är fallet. Han säger sig nämligen hafva arbetat enligt V. Meyer's metod vid zinkens kokpunkt, som ligger ungefär vid + 950° C., således en temperatur vida lägre än den, vi funnit föranleda chlorthoriums dissociation. Orsakerna till hans oriktiga resultat måste följaktligen sökas på annat håll, vare sig de nu ligga i användningen af en oren chlorid eller af en syrehaltig qväfveatmosfer i försöksapparaten, i hvilket senare fall thoriumchloriden vid glödgningstemperatur genast måste hafva gifvit thorjord och fri chlor.

4. Beräkning af thoriums atomvigt. Sedan numera thoriums eqvivalent och valens äro noga kända, skola vi till sist Öfvers. af K. Vet.-Akad. Förh. Årg. 44. N:o 5.

här meddela en beräkning af detta grundämnes verkliga atomvigt och vid densamma korrigera de vid eqvivalentbestämningarne vägda substansqvantiteterna genom reduktion till lufttomt rum.

Skilnaden mellan de båda här ofvan erhållna eqvivalenttalen 57,977 och 57,997 är visserligen mycket ringa, likvisst bör man väl gifva det senare värdet, till grund för hvars beräkning förhållandet  ${\rm Th2SO_4: ThO_2}$  blifvit lagdt, ett afgjordt företräde; ty om vid konstansvägning af thorjorden ett fel af exempelvis 0,1 milligr. skulle blifvit begånget, så får detsamma vid denna beräkning en långt mindre betydelse än när man, utgående från förhållandet  ${\rm ThO_2: 2SO_3}$ , låter detta fel samtidigt inverka på svafvelsyreqvantiteten i motsatt riktning.

Fördenskull infördes vid följande beräkning vigten af invägdt sulfat, hvarvid för fyratomigt thorium följande värden erhöllos:

	Skenbar vigt.	Minimum.	Maximum.
$\operatorname{Th2SO_4}:\operatorname{ThO_2}=$	11,8914 : 7,4080		
energia magnitus	1,60521:1	1,60534	1,60510
Th : O =	14,53565:1	14,53215	14,53856
$\operatorname{Th}: \operatorname{H} =$	231,989:1	231,933	232,036.

För att genom reduktion af de skenbara vigtsmängderna till lufttomt rum kunna fastställa thoriums verkliga atomvigt, bestämdes det vattenfria thoriumsulfatets specifika vigt enligt den af Otto Pettersson härför gifna metod. Försökstemperaturen var härvid exakt + 17° C. och den för bestämningen begagnade benzolen hade vid fullkomligt samma värmegrad, som uppmätts med en och samma fina termometer af Geissler's i Bonn fabrik, en täthet af 0,8732.

Invägdt thoriumsulfat	2,4344	gr.
Glaskärlets vigt i benzol	1,1277	>>
Glaskärlets + thoriumsulfatets vigt i benzol	3 0590	))

Det vattenfria thoriumsulfatets specifika vigt = 4,2252.

öfversigt af k. vetensk.-akad. förhandlingar 1887, N:o 5. 265

Specifika vigten af den rena thorjorden var deremot redan förut bekant och bestämd enligt samma förfarande<sup>1</sup>) till 10,220. Använder man nu de anförda värdena för sulfat och thorjord och sätter de använda vigtstyckenas spec. vigt = 8,4, så erhåller man följande verkliga värden för summorna af de vid eqvivalentbestämningarne vägda qvantiteterna af vattenfritt thoriumsulfat och thorjord:

Talvärdet 231,869 är mindre än det minimum 231,933, som erhölls vid beräkning med skenbara vigter och reduktionen af vigterna till lufttomt rum äro derför att betrakta såsom en nödvändig korrektion.

Thoriums atomvigt blir följaktligen: Th = 231,87.

<sup>1)</sup> L. F. Nilson. Denna tidskrift 1882, N:o 7, s. 23.



Öfversigt af Kongl. Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar, 1887. N:o 5. Stockholm.

## Om jordarterna och niobsyran i Fergusonit. Af Gerhard Krüss och L. F. Nilson.

[Meddeladt den 11 Maj 1887.]

Rörande de sällsynta jordarter och syror, som förekomma i mineralet fergusonit, har man hittills endast haft uppgifter af mineralanalytici<sup>1</sup>) och då dessa författare arbetat med ett obetydande material, så är kännedomen om de sällsynta elementen i fergusoniten särdeles knapphändig.

För att närmare lära känna dessa beståndsdelar i mineralet, använde vi ej mindre än 3,5 kg. af detsamma vid den undersökning, som i det följande skall meddelas, nämligen 2 kg. från Arendal och 1,5 kg. från Ytterby, hvarvid vi behandlade mineralet från de båda fyndorterna hvart och ett för sig.

Det fina mineralpulvret smältes med fyra gånger sin vigt kaliumhydrosulfat i en stor platinaskål, i hvilken man på en gång kunde sönderdela 400 gr. Fergusonit. Smältan pulveriserades fint och urlakades derpå med kallt vatten i stora glascylindrar och dekanterades ända tilldess ammoniak ej mer åstadkom någon fällning i tvättvattnet. I den så erhållna olösliga återstoden befann sig naturligtvis hufvudmassan af mineralets metallsyror. Lösningen åter fälldes med öfverskjutande ammoniak, hydraten togos på linnedukar och urtvättades med varmt vatten tills detta ej mer reagerade märkbart alkaliskt. Derpå löstes de i salpetersyra och den uppkomna lösningen kokades

<sup>1)</sup> GMELIN-KRAUT, Handb. d. anorg. Ch. II, 2, 61 (1876).

flera dagar i stora porslinsskålar, hvarvid det bortdunstade vattnet alltemellanåt ersattes. Derunder utfälldes största delen af de metallsyror som vid smältans behandling med vatten gått i lösning. De affiltrerades, tvättades med vatten och förenades derpå med de förut vunna metallsyrorna och man hade sålunda genom de anförda operationerna hvar för sig afskiljda de sura och de basiska beståndsdelarne i mineralet, som skulle blifva föremål för undersökningen.

1. De sällsynta jordarterna i Fergusonit. Den klara, öfverskjutande salpetersyra ännu innehållande lösningen fälldes fullständigt med oxalsyra, oxalatfällningen tvättades så länge jern kunde uppvisas i filtratet, torkades och glödgades, hvarpå de fria jordarterna genom kokning med vatten befriades från de alkalikarbonat, som bildats vid glödning af alkalidubbelsalter, hvilka fallit tillsamman med oxalaten. På detta sätt erhöll man ur Arendalsmineralet 575 och ur Ytterbymineralet 315 gr. fria jordarter.

För den undersökning, som här kommer att anföras, användes endast den jord, som erhölls ur det norska mineralet. Ytterbymineralets jordar undersöktes deremot endast spektralanalytiskt, såsom en följande uppsats kommer att visa.

Den nämnda jordqvantiteten löstes i salpetersyra och lösningen afdunstades i en stor platinaskål tills de smälta nitraten vägde 1150 gr. eller jordens dubbla vigt. Under denna afdrifning utvecklades till slut rikliga nitrösa ångor ur den smälta massan. Efter afsvalning erhölls en glasig, genomskinlig rödfärgad återstod, som med kokande vatten gaf dels en klar lösning och dels en fällning af olösliga basiska nitrat.

Den sålunda bildade fällningen kunde öfverhufvud blott innehålla svaga baser och särskildt alla de svagaste baserna i jordblandningen, hvilkas nitrat i och med en så lindrig afdrifning, som den anförda, redan sönderdelats, d. v. s. hufvudsakligen ceroxid och thorjord och dessutom smärre mängder af i lösningen ännu förekommande metallsyror, jern och mangan, hvilka alltid spårvis ryckas med och förorena de råa jordartoxalaten. För att uppvisa förhandenvaron af de båda anförda jordarterna, löste man de basiska nitraten i saltsyra, afdunstade lösningen till fullkomlig torrhet, utdrog återstoden med varmt vatten och affiltrerade de härvid afskilda metallsyrorna. Filtratet fälldes med oxalsyra. Urtvättadt, torkadt och glödgadt lemnade oxalatet en jord, hvilkens lösning i salpetersyra var färgad intensivt gul. Affärgade man ett prof af densamma med svafvelsyrlighet och kokade derpå vätskan med blysuperoxid, så framträdde ånyo den gula färgen. Närvaro af cer var derigenom ögonskenligen ådagalagd.

För att nu afskilja största delen af ceroxiden ur lösningen, utspäddes densamma med temligen mycket vatten, hvarvid basiskt cerinitrat afskiljde sig såsom en gul fällning, hvilken kunde tvättas med salpetersyrehaltigt vatten. Filtratet från densamma afdunstades och öfverfördes till sist genom afrökning med svafvelsyra i neutralt vattenfritt sulfat. Detta löste sig i isvatten utan återstod, lösningen mättades med natriumsulfat, hvarvid all i densamma befintlig cer utföll såsom natriumdubbelsalt, hvilket affiltrerades. Det cerfria filtratet fälldes åter med öfverskjutande ammoniak i kokning, hydratet urtvättades med varmt vatten, löstes derpå i salpetersyra och den fullt, neutrala lösningen kokades med natriumhyposulfit. Dervid afskiljde sig en fällning, som visserligen innehöll svafvel, men ingen eldfast substans. Dermed var nu bevisadt, att thorjord icke förekom i den undersökta fergusoniten.

Den efter jordartnitratens ofvan anförda lindriga afdrifning erhållna lösningen innehöll åter de: starkare basiska jordarterna och måste alltså pröfvas på dem allesammans med undantag af ceroxid och thorjord.

Hvad då först ytterjorden beträffar, så torde man genom en molekylarvigtsbestämning af den i lösningen förekommande jordartblandningen kunna sluta sig till hennes närvaro deri. Ett för detta ändamål företaget försök med omsorgsfullt renad jord derutur, som löst i salpetersyra genom afrykning med svafvelsyra öfverfördes i neutralt, vattenfritt sulfat, gaf RO = 89,8, ett

resultat hvarur man, då alla öfriga bekanta jordarters molekylarvigt utom scandinjordens är högre än det funna talet, med säkerhet kan sluta sig till ytterjordens närvaro, såframt nämligen scandium icke skulle anträffas i jordblandningen. Såsom nedanför kommer att visas, är scandin verkligen icke tillfinnandes deri och dermed är det följaktligen afgjordt, att ytterjorden är en hufvudbeståndsdel af jordarterna i fergusoniten.

För att upptäcka de öfriga sällsynta jordarternas närvaro, afdrefs nitratlösningen upprepade gånger ganska starkt, de för hvarje gång genom kokning med vatten afskilda basiska olösliga nitraten löstes åter i salpetersyra och underkastades ånyo samma behandling. På detta sätt uppdelades lösningen i 12 särskilda fraktioner, som småningom blefvo alltmer och mer färglösa. Den närmare bestämningen af våglängderna för de absorptionslinier, hvilka dessa lösningar förorsakade i spektrum — en undersökning. som vi snart blifva i tillfälle att meddela i en särskild afhandling — ådagalade nu, att fergusoniten äfven innehåller erbium, samarium, thulium samt de särskilda komponenterna icke blott i didymen utan ock i Soret's jord x.

Den sista eller tolfte fraktionen af ifrågavarande nitratlösning var så godt som färglös, visade blott mycket svaga absorptionslinier och måste följaktligen enligt förr vunnen erfarenhet utom ytterbin innehålla all i mineralet möjligen förekommande scandinjord.

För att nu till sist pröfva lösningen på en halt af dessa båda jordarter, afdunstades densamma och öfverfördes genom afrökning med svafvelsyra i neutralt sulfat. Dess vattenlösning mättades med kaliumsulfat, men gaf dermed ingen fällning. Deraf följer, att scandin icke förefanns bland jordarne, ty kaliumscandiumsulfat är, enligt hvad förr blifvit visadt i), olösligt i en mättad kaliumsulfatlösning.

Sedan lösningen alltså befunnits scandiumfri, återstod ännu att afgöra, om densamma var ytterbinhaltig. För detta ändamål

<sup>1)</sup> L. F. Nilson. Denna tidskr. 1880, N:o 6, s. 25.

fälldes den med kaliumsulfat mättade lösningen i kokning med ammoniak, hydratet urtvättades, löstes i saltsyra, fälldes ånyo med ammoniak, tvättades chlorfritt med varmt vatten och behandlades derpå såsom chlorid med vätesvafla. Filtratet från dervid erhållen fällning gaf med ren oxalsyra efter det fällda oxalatets tvättning och glödgning en ren jord, af hvilken

0,4368 gr. efter lösning i ren salpetersyra och afrökning med ren svafvelsyra gaf 0,7044 gr. vattenfritt sulfat.

Härur beräknas atomvigten  $\ddot{R}=171.9$ , ett värde, som kommer ytterbiums Yb=173 mycket nära. Då nu bland de bekanta jordarterna blott ytterbin och thorjord motsvara detta höga tal, men thorjorden, såsom ofvan blifvit visadt, icke är här förhanden, så torde dermed vara ådagalagdt, att ytterbin förekommer bland fergusonitens jordarter  $^{1}$ ).

2. Fergusonitens metallsyror. Öfver fergusonitens syror föreligga hittills, lika så litet som öfver dess jordarter, inga i större skala utförda undersökningar och det var derföre af intresse att af dem taga en ansenlig mängd i arbete, för att enligt det af Marignac<sup>2</sup>) angifna förfarandet kunna vinna verkligt rena produkter. För följande undersökning användes med anledning deraf vid pass hälften af de mineralsyror, som enligt det föregående afskilts ur det norska mineralet. I afsigt att i möjligaste mån befria dem från ännu förhandenvarande basiska beståndsdelar, kokades de upprepade gånger med utspädd saltsyra, dekanterades med vatten, hvarpå återstoden, för att derur utdraga tenn- och volframsyra, efter neutralisation med ammoniak, i lindrig värme digererades en längre tid med ett stort öfverskott af svafvelammonium och slutligen urtvättades. De återstående syrorna voro emellertid gråfärgade af afskilda svafvelmetaller och upphettades derför ännu en gång med utspädd saltsyra. Genom denna behandling blefvo de emellertid så fint fördelade,

<sup>1)</sup> Vid undersökningen af fergusonitjordarne, som för några år sedan i hufvudsak utfördes å Upsala universitets kemiska institution, hade jag nöjet få biträde af Hr K. A. Wallroth, till hvilken jag härmed för lemnadt omsorgsfullt arbete framför ett hjertligt tack.

L. F. N.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Arch. des sc. phys. et nat. 1865 et 1866.

att det icke mer var möjligt att tvätta dem genom dekantering med vatten, utan att först indunsta det hela till torrhet. Derefter läto de fullständigt urtvätta sig på sugfiltrum.

Sålunda renade löste sig syrorna nära nog fullständigt och med största lätthet i koncentrerad fluorvätesyra. Endast en obetydlig återstod blef olöst, som innehöll fluorider af de jordarter, som ännu förefunnos bland metallsyrorna. Sedan densamma blifvit affiltrerad och lösningen lindrigt uppvärmts under någon tid, för att med säkerhet aflägsna all fluorkisel derur, afskiljde sig likväl vid tillsats af en qvantitet surt fluorkalium, som på långt när icke förslog till mättning af de negativa fluoriderna, en betydande mängd kiselfluorkalium. Den använda fluorvätesyran, sådan den allmänt förekommer i handeln och omdestillerad, befanns nämligen vara ganska rik på kiselfluorvätesyra och blef derföre i och för de följande arbetena renad genom tillsats af en tillräcklig mängd surt fluorkalium, som utfällde kiselfluorkalium, och derpå destillerad.

Den fällning, som uppstått vid tillsatsen af surt fluorkalium till fluoridlösningen, innehöll utom kiselfluorkalium svårlösliga dubbelfluorider äfven af titan och tantal, under det att niobfluorid stannade i lösningen. Sedan den länge tvättats med kallt vatten afröktes densamma med svafvelsyra i öfverskott tills återstoden i stark hetta gaf en klar, gul, lättflytande smälta. Kallnad, pulveriserad och behandlad med kallt vatten lemnade densamma en mycket obetydlig qvantitet olöst syra, under det lösningen innehöll en med ammoniak fällbar syra i vida större mängd. Urtvättad och löst i fluorvätesyra gaf den förra vid tillsats af surt fluorkalium den i fina, spetsiga nålar kristalliserande, för tantal så karakteristiska dubbelfluoriden nära nog ren, den senare åter motsvarande, äfvenledes karakteristiska titansalt, som likväl befanns vara starkt uppblandadt med tantaldubbelfluoriden. Emellertid framgår häraf, att den undersökta fergusoniten endast håller en mycket obetydlig qvantitet tantalsyra, alldenstund, enligt hvad nedanför kommer att visas, på sin höjd blotta spår deraf kunna ingå i de dubbelfluorider, som sedermera framställdes. Vida större är deremot mineralets halt af titarsyra, men bland fergusonitens syror är niobsyran ojemförligt öfvervägande, hvilket skall visa sig af följande redogörelse.

För att så fullständigt som möjligt aflägsna silicium och tantal ur fluoridlösningen, försattes densamma med en passande mängd surt fluorkalium och sedan den efter några dagars förlopp afskiljda, jemförelsevis obetydliga saltqvantiteten affiltrerats, mättades det klara filtratet med surt fluorkalium, dock icke på en gång utan småningom och i flera särskilda omgångar. Vi utgingo nämligen från den förutsättningen, att om flera olika syror möjligen befunne sig i fluoridlösningen, så borde de, hvilka gåfvo svårlösligare kaliumdubbelflorider, afskilja sig förr än de, som bildade lättlösligare fluosalter.

Efter hvarje tillsats af surt fluorkalium afdunstades lösningen en eller flera gånger tilldess på den varma vätskans yta en kristallafsöndring började visa sig. Hvarje saltfraktion renades genom omkristallisering ur vatten två eller tre gånger och de mer eller mindre sura moderlutar, som dervid erhöllos, förenades åter med den återstående fluoridlösningen.

På detta sätt erhöllo vi småningom 13 särskilda, i det följande närmare beskrifna kristallisationer. Redan de särskilda produkternas utseende syntes gifva vid handen, att det af Marignac först iakttagna så kallade normala kaliumfluooxyniobatet 2KFl.NbOFl<sub>3</sub>. H<sub>2</sub>O alltjemt hade bildats. Enligt honom afskiljer sig nämligen detta salt, såsnart man löser något af de öfriga i rent vatten och vi erhöllo ständigt sidenglänsande, tunna, oregelbundet sexsidiga taflor, som upptogos i 2—3 delar kokande vatten.

För att emellertid med säkerhet afgöra, om och i hvilken mån de anförda kristallisationerna voro identiska och samtligen eller delvis innehöllo ett rent niobpreparat, så hafva vi sökt bestämma atomvigten af i dem ingående niob enligt ett tillvägagående, som MARIGNAC för samma ändamål förut begagnat.

Analysen af kaliumdubbelfluoriden utfördes på följande sätt. Vi löste det i en platinadegel inlagda, noga vägda eller också allsicke vägda saltet i litet vatten, tillsatte fullkomligt ren svafvelsyra i passande mängd, indunstade blandningen först på vattenbadet, sedermera på en jernplåt, som till sist upphettades med fulla lågan af en Bunsen's brännare, till dess att svafvelsyra ej mer bortgick, när degeln hölls betäckt med sitt lock. Hettan får på intet vilkor drifvas högre; upphettar man degeln direkt öfver lågan till glödgning, så utdrifver niobsyran mer eller mindre svafvelsyra ur kaliumsulfatet, det bildas ett i vatten olösligt kaliumniobat och man får derigenom helt oriktiga resultat.

Man öfverför nu degelinnehållet i en platinaskål, upphettar en tid bortåt med vid pass 100 cc. vatten, dekanterar slutligen den klara lösningen genom ett litet filtrum, tvättar den afskilda syran några gånger i skålen genom dekantering med kokhett vatten och tager densamma slutligen på filtrum. Syran qvarhåller på det envisaste svafvelsyra. I sjelfva verket har det aldrig lyckats oss att få ett filtrat vid hennes tvättning, som med chlorbarium förblef klart, hvilket är så mycket anmärkningsvärdare som Marignac i sitt ytterst korta meddelande om analysmetodens detaljer endast säger, att niobsyra är mycket lätt att tvätta. Erfarenheten lärde oss emellertid att densamma, sedan filtrum tjugu gånger blifvit fylldt med kokhett vatten, icke mera qvarhöll något kaliumsulfat, hvarpå hon glödgades och vägdes.

Genom filtratets och tvättvattnets indunstning erhålles kaliumhalten såsom surt sulfat. För dess öfverförande till neutralt salt glödga vi det icke på hittills öfligt sätt med ammoniumkarbonat, utan i en modererad och med ammoniak mättad luftström, som drifves genom degeln medelst en aspirator, under det densamma hålles betäckt med ett perforeradt porslinslock med tillhörande rör, bekanta delar af H. Rose's reduktionsdeglar, ett förfarande hvilket vi kunna anbefalla såsom vida ändamålsenligare än den hittills begagnade metoden. Leder man operationen riktigt, så är det sura saltet inom förloppet af 15 min. öfverfördt i neutralt. Använder man glödgning med ammoniumkarbonat, fordras åtminstone lika lång tid, under hvilken man måste vara tillstädes, för att låta degeln upprepade gånger afsvalna och

derpå inkasta karbonatet, hvarvid man löper fara att få oriktiga resultat dels genom spritsning och dels genom föroreningar i karbonatet, felkällor som vid vårt tillvägagående helt och hållet äro uteslutna. En gång inledd sköter operationen också sig sjelf och man behöfver alls icke öfvervaka densamma. Resultaten utfalla ytterst noggranna.

Huru omsorgsfullt man också utförde analysen af dubbelfluoriderna på det angifna sättet, alltid var densamma dock behäftad med ett, om ock ringa fel. Det lyckades oss nämligen
aldrig att få ett kaliumsulfat, som icke vid behandling med vatten
gaf en olöslig återstod. Den utgjorde dock endast 1—2 milligr.
och det derpå beroende felet blir följaktligen vid användning af
åtminstone 1 gr. substans temligen obetydligt. Ofvanför är redan
nämndt, att då niobsyra glödgas med kaliumsulfat, så uppstår
olösliga niobat af vexlande sammansättning under utdrifvande af
svafvelsyra. Den olösliga återstoden består alltså af dylika niobat och det är derföre icke rätt, att utan vidare för densamma
anbringa en korrektion af de vägda sulfat- och niobsyremängderna. Marignac, som endast mycket kort redogör för det tillvägagående, han följt vid fluoniobatens analys, synes icke hafva
iakttagit, att kaliumsulfatet håller niobsyra.

Efter dessa anmärkningar rörande undersökningens detaljer anföra vi å följande sida resultaten af våra analyser af de särskilda kristallisationerna och de atomvigter för R, som ur dem på grund af förhållandet mellan de vägda qvantiteterna kaliumsulfat och niobsyra,  $2K_2SO_4$ :  $Nb_2O_5$ , af oss blifvit beräknade.

Af dessa bestämningar visar det sig, att den använda, fraktionerade kristallisationsmetoden under småningom skeende tillsats af fluorkalium långtifrån lemnat produkter med konstant värde för  ${R}$ . De ur analyserna beräknade atomvigterna  ${R}$  tilltaga nämligen småningom, i kristallisationerna 1—7 från 89,3 till 103,5, uppnå derpå helt plötsligt i kristallisationen 8 sin höjdpunkt 117,8, för att derpå ännu plötsligare sjunka till ungefär samma tal, som i de första kristallfraktionerna och i de allrasista gifva utomordentligt låga värden.

Kristal	lisation.	Fur	net	Atomvigt beräknad ur	Anmärkningar.
Nummer.	Vigt.	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .	$R_2O_5$ .	$2K_2SO_4:R_2O_5$ .	,
1.	103 gr.	0,6301	0,4682	89,3	Surt fluorkalium till-
2.	46 »	0,6514	0,4882	90,4	sattes lösningen före kri- stallisationerna n:is 1, 3,
3.	56 »	0,6385	0,4918	94,0	5, 9 och 11, och sedan
4.	25 »	0,6274	0,4941	97,0	den sista eller 13 blifvit afskild, återstod vid pass
5.	37 »	1,1412	0,9051	98,0	30 gr. surt fluorkalium
6.	26 »	0,6412	0,5281	103,3	i moderluten.
7.	19 »	0,6346	0,5233	103,5	
8.	10 »	0,5849	0,5304	117,8	
9.	37 »	0,6431	0,4890	92,3	
10.	17 »	0,6489	0,4858	90,3	
11.	14 »	0,7525	0,4561	65,0	
12.	10 »			_	
13.	4 »				
Summa	404 gr.		_		

Dessa resultat föra otvunget till den slutsatsen, att niobium i de vunna dubbelfluoriderna förekommer blandadt med två ämnen, af hvilka det ena har en lägre, det andra åter en högre atomvigt än Nb = 94. Det är nu intet tvifvel underkastadt, att det förra är identiskt med titan. Genom det känsliga reagens på titansyra, som man eger i vätesuperoxiden, hafva vi nämligen öfvertygat oss om, att den niobsyra, som framställts ur sådana fraktioner, i hvilka  ${
m R} < 94$ , är titanhaltig. Ehuruväl lösligheten af titanfluorkalium och nioboxyfluorkalium i vatten är till den grad olika, att det förra saltet erfordrar sju gånger så mycket lösningsmedel af 18° som det senare, så afskiljer sig dock titanföreningen icke fullständigt före niobsaltet, utan förorenar de särskilda kristallisationerna ända intill de sista. Detta förhållande kan nu blott bero derpå, att titanfluorkalium upptages vida lättare af en lösning af nioboxyfluorkalium än af rent vatten och, när så är, blir det knappt möjligt att ur en dylik blandning genom kristallisation framställa en titanfri produkt, då de båda salterna äro isomorfa. Under sin undersökning af niobium hade också Marignac tillfälle att göra liknande iakttagelser, han fann likaledes vid fraktionerad kristallisation af nioboxyfluorkalium olika värden för  $\overset{v}{R}$  dock blott i aftagande, men aldrig i likhet med oss i tilltagande riktning och det lyckades honom slutligen att uppvisa, det titansyra var anledningen dertill.

Hvad nu vidare beträffar den substans, som höjt de ur våra försök beräknade atomvigterna från niobens Nb = 94 ända till Ř =117,8 så sväfva vi derutinnan för närvarande i stor ovisshet. Visserligen syntes oss det antagandet vara lika naturligt, att denna stegring i värdena berodde på en förorening af tantal, som att närvarande titan kunde förorsaka en afvikelse i motsatt riktning, och att tantalsaltet alltså möjligen kunde visa en helt annan löslighet vid närvaro af nioboxyflorid än i rent vatten. I följd af den stora likhet i kemiska egenskaper, som de båda grundämnena förete, voro vi emellertid icke i stånd att genom kemiska reaktioner pröfva riktigheten af denna förmodan. MARIGNAC<sup>1</sup>) skall man väl kunna upptäcka den minsta mängd tantal i ett fluoniobat genom den grumling, som i en lösning af kaliumfluotantalet vid kokning alltid uppkommer och hvarvid ett olösligt oxyfluoridsalt: 2(2KFl. TaFl<sub>5</sub>) + Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bildas; men då, enligt hvad vi i det följande komma att visa, äfven kaliumnioboxyfluoridens lösning under samma omständigheter grumlas och afskiljer en olöslig förening, så var det oss tyvärr icke möjligt att taga denna reaktion i anspråk för afgörandet af den föreliggande frågan. Lika litet hafva vi varit i stånd att någonsin i de ifrågavarande fraktionerna upptäcka några kristaller af den form, som för kaliumtantalfluoriden är så kännetecknande.

Det återstod oss alltså blott ett enda medel, för att afslöja den så gåtfulla företeelsen, nämligen en undersökning af de ifrågavarande preparatens spektra. Utsigterna att härvid lyckas voro emellertid ej heller särdeles stora. Thalén hade nämligen för längre tid sedan med honom af Bahr lemnadt niob- och tantalpreparat blott fått negativa resultat och i spektrum af dem

<sup>1)</sup> Arch. des sc. phys. et natur. Juni 1866.

antingen icke funnit några linier alls eller ock blott så ytterst svaga, att deras lägen deri icke kunde bestämmas. Vi framställde emellertid såväl af ren, på nedan anförda sätt beredd, niobsyra som ock af den syra, hvilken förekom i kristallisation 8 med R = 117,8, motsvarande chlorider genom att blanda dem intimt med kol och glödga blandningen i chlorgas. Med detta material fann prof. THALÉN, som hade godheten granska chloridernas gnistspektrum, att niobium i sjelfva verket ger flera ganska lysande och karakteristiska linier, af hvilka han preliminärt bestämde våglängderna för vid pass ett tjugutal; de visa sig dock endast momentant, beroende derpå att den fasta chlorid, som anbringas på polspetsen, genast åter bortslungas af gnistan. Och en vattenlösning af chloriden kan naturligtvis icke begagnas vid denna undersökning, emedan vatten sönderdelar densamma i saltsyra och eldfast niobsyra, en omständighet som måhända föranledt de äldre försökens negativa utslag.

De båda chloriderna, innehållande  $\dot{R} = 94$  och  $\dot{R} = 117.8$ , gåfvo nu likväl spektra, som i intet hänseende skilde sig från hvarandra, utan blott visade samma lysande linier. Prof. Blom-STRAND, hvilken vetenskapen, såsom bekant, har att tacka för grundläggande undersökningar öfver tantal och niob, visade oss den vänligheten att ställa till vårt förfogande omsorgsfullt renade preparat af tantal- och niobsyra, som han erhållit vid analyser af euxenit från Alve i Norge, samarskit från Ural och yttrotantalit från Dillingsö i Norge. En af tantalsyra ur yttrotantaliten på ofvan anfördt sätt beredd chlorid lemnade likväl THALÉN inga uppfattbara spektrallinier. Ställer man detta förhållande tillsammans med resultatet af hans spektralundersökning af vår chlorid R = 117,8, hvars spektrum visade sig fullkomligt identiskt med den rena niobchloridens, så kan vår ofvan uttalade förmodan, att en tantalhalt i preparatet hade stegrat atomvigten, derigenom väl synas vinna en viss bekräftelse. Något afgörande bevis derför hafva vi dock icke och måste derför tills vidare lemna oafgjordt, om denna stegring förorsakats af tantal eller af någon annan, obekant substans. En omständighet, som vi i följande afdelning öfversigt af k. vetensk.-akad. förhandlingar 1887, N:o 5. 279 närmare skola påpeka, synes oss dock afgjordt tala emot förekomsten af tantal i preparatet.

3. Framställning af ren niobsyra ur fergusonitmaterialet. Det hittills följda förfaringssättet hade, såsom det föregående nogsamt ådagalagt, icke gifvit oss någon ren niobförening. En iakttagelse, som vi ofta gjorde under de anförda undersökningarne, ledde oss deremot till utarbetande af en metod, enligt hvilken vi blefvo i stånd att framställa rena niobpreparat.

Vi märkte nämligen, att vattenlösningen af de särskilda kristallisationerna af nioboxifluoridkalium alltid grumlades, såsnart man upphettade den under någon tid, och voro till en början naturligtvis böjda att anse företeelsen bero på en förorening af tantal i saltet. Marignac hade ju funnit, att den minsta mängd derutaf i niobsaltet ger sig tillkänna vid lösningens kokning såsom det olösliga tantalsaltet :  $2(2KF1.TaFl_5) + Ta_2O_5$ . Men den anförda grumlingen visade sig icke blott vid omkristallisation af den första utan ock af de följande kristallisationerna, oaktadt atomvigten R < 94, och vi funno oss deraf föranledda att följa denna företeelse närmare på spåren. Härvid togo vi kristallisationerna 1 och 2 tillsammans i arbete.

När dessa dubbelfluorider i utspädd vattenlösning och under ersättning af afdunstadt vatten ihållande kokades, afskiljde sig småningom en mikrokristallinisk fällning, som i vätskan var full-komligt olöslig, lätt afsatte sig på platinaskålens botten och blott utgjorde några få procent af den använda saltmassan. Föreningen lät tvätta sig med varmt vatten utan att lösas, dock gick tvättvattnet till sist något grumligt eller rättare opaliserande genom filtrum. Afhälldes den klara lösningen från fällningen, sedan man hållit densamma i liflig kokning vid pass tolf timmar, så afskiljdes derur vid fortsatt kokning ej mer någon olöslig förening. Men afdunstade man deremot lösningen till kristallisation, aflägsnade moderluten, tvättade det utkristalliserade fluo-oxiniobatet genom dekantering med vatten ett par gånger och kokade det så renade saltets utspädda vattenlösning, så erhöll

man återigen såsom förut en viss mängd af den olösliga föreningen. Genom omvexlande kokning af den utspädda lösningen och omkristallisering af dubbelfluoriden, som den höll, var man sålunda i stånd att oupphörligen framställa smärre mängder af den ifrågavarande föreningen.

För att nu afgöra, om fällningen bestod af Marignac's ofvan anförda tantaloxifluoriddubbelsalt, löstes den först erhållna qvantiteten deraf i fluorvätesyra, som upptog densamma med lätthet, något surt fluorkalium tillsattes, lösningen indunstades och fick kristallisera. Ur den sura vätskan afskilde sig vid kallnandet ett salt i temligen stora platta prismer af alldeles samma utseende som kaliumniobfluorid 2KFl. NbFl, och då detsamma omkristalliserades ur varmt vatten, erhöll man ett salt med alla den »normala» kaliumnioboxifluoriden kännetecknande egenskaper, utan att det var oss möjligt att med mikroskopets tillhjelp deri upptäcka några kristaller af kaliumtantalfluorid. Det var alltså redan häraf klart, att icke blott det sist anförda saltets, utan också nioboxifluorkaliums lösning vid ihållande upphettning sönderdelas under afskiljande af en olöslig förening.

Analysen af det »normala» nioboxifluoridsalt, som vi framställt ur den olösliga fällningen, utgör en fullständig bekräftelse härpå, i det den gaf oss följande värden:

0,6508 gr. vid  $100^{\circ}$  torkadt salt lemnade efter ofvannämnda metod 0,3969 gr. kaliumsulfat = 0,1785 gr. kalium och 0,3050 gr. niobsyra = 0,2141 gr. niob.

Det torkade saltet är alltså sammansatt enligt formeln

# $2 \mathrm{KFl.\,NbOFl_3}$

som fordrar:

		beräknadt	funnet
2K	$78,_{2}$	27,61	27,42
5Fl	95,0	33,55	_
0	16,0	5,65	_
Nb	94,0	33,19	32,90.
	$283,_{2}$	100,00.	

öfversigt af K. Vetensk.-Akad. Förhandlingar 1887, N:o 5. 281

 $\begin{array}{c} P\mathring{a} \ \ grund \ \ af \ \ f\"{o}\ddot{r}h\mathring{a}llandet \ 2K_2SO_4: Nb_2O_5 \ \ ber\"{a}knar \ man \ \mathring{a}ter \\ atomvigten \ \ f\"{o}\ddot{r} \ \ deri \ \ f\"{o}\ddot{r}ekommande \ niob \ \ Nb = 93,7. \end{array}$ 

Såsom bekant, fann Marignac med användning af de renaste, ännu likväl något titanhaltiga preparat, som han kunde framställa, detta värde = 93.7 och antog  ${\rm Nb} = 94$  såsom det sannolikaste uttrycket för niobiums atomvigt.

Ur de använda kristallisationerna 1 och 2 af vårt niobmaterial, hvari R var omkring 90, hade följaktligen vid lösningens kokning utfallit en niobförening, hvilkens Nb var = 93,7 och vi hade dermed i sjelfva verket funnit en beqväm utväg att rena niob från titan, som så envist åtföljer och förorenar detsamma. Men det måste nu tillika afgöras, huruvida vid fortsatt behandling enligt det ofvan angifna förfarandet en fullt konstant produkt läte erhålla sig. Sedan man sålunda samlat bortåt 20 gr. af den olösliga föreningen, omsattes densamma genom behandling med fluorvätesyra och surt fluorkalium till dubbelfluoriden 2KFl. NbFl<sub>5</sub>, som kristalliserade ur den sura vätskan i vackra prismer och renades genom förnyad kristallisation ur vatten, som försatts med fluorvätesyra.

Analysen af detta salt gaf oss följande värden:

1,0138 gr. mellan sugpapper pressadt salt lemnade 0,5884 gr. kaliumsulfat = 0,2642 gr. kalium och 0,4530 gr. niobsyra = 0,3178 gr. niob.

I procent utgör detta enligt ofvan angifna formel:

		beräknadt	funnet
2K	$78,_{2}$	25,62	26,06
7Fl	133,0	43,58	
Nb	94,0	30,80	31,34
_	305,2	100,00.	

. Ur förhållandet  $2K_2SO_4:Nb_2O_5$  beräknas åter atomvigten Nb=93,96.

Härmed var alltså visadt, att den förening, som alltjemt i smärre mängder afskiljde sig ur den orena kaliumnioboxifluoriden,

innehåller en niobmetall med helt konstant atomvigt, närmande sig samma värde, som MARIGNAC antagit såsom det sannolikaste. Redan oföränderligheten af detta värde tyder derpå, att den ifrågavarande föreningen måste vara ett rent niobsalt. Dertill kommer, att den af detta material beredda chloriden, på sätt redan blifvit anfördt, vid preliminär undersökning af dess gnistspektrum befanns vara titanfri.

Hvad här blifvit anfördt torde berättiga till den slutsats, att i de använda kristallisationerna 1 och 2 icke kunde finnas någon tantal inblandad. Hade dubbelfluoriderna varit tantalhaltiga, så borde väl det allraförst afskiljda, olösliga saltet utan fråga hafva gifvit en vida högre atomvigt för R än 93,7, ty dels afskiljer sig enligt Marignac ur tantalfluorkalium en betydande del af saltet i form af den anförda olösliga föreningen  $2(2KFl.TaFl_5) + Ta_2O_5$ , dels eger denna sönderdelning af tantalsaltet vida lättare rum än af nioboxifluorkalium, hvilket man kan sluta redan deraf, att Marignac anmärkt den förra, men allsicke den senare, af oss iakttagna omsättningen. Genom att afgjuta moderluten och koka återstoden af såväl den utkristalliserade dubbelfluoriden som oxyfluoridsaltet med vatten, kunde han också, efter att fyra gånger hafva upprepat detta förfarande, fullständigt öfverföra tantalfluoridkalium i den olösliga föreningen.

De båda kristallisationerna 1 och 2 af niobmaterialet hafva följaktligen visat sig fullkomligt fria från tantal, ett faktum, som enligt hvad vi redan förut påpekat, måste anses tala emot förhandenvaron af tantal i de senare afskiljda kristallisationerna 5—8, i hvilka  $\mathring{R}$  antagit ett högre värde än 94. För närvarande äro vi emellertid icke i stånd att afgöra, om den anmärkta stegringen i detta värde härleder sig från något annat grundämne än tantal.

Slutligen hafva vi ock lärt känna sammansättningen af det genom nioboxyfluorkaliumlösningens kokning afskiljda, olösliga niobsaltet. I torrt tillstånd bildar det ett fint, hvitt pulver, som i luften ej lider någon förändring, äfven då det upphettas till ÖFVERSIGT AF K. VETENSK.-AKAD. FÖRHANDLINGAR 1887, N:o 5. 283

110° C. Under mikroskopet visar det sig tydligt kristalliniskt och sammansatt af mycket små till aggregat förenade kristallindivider.

### Analys:

- 1) 0.6995 gr. vid  $110^\circ$  C. torkadt salt lemnade enligt anförda metod 0.2133 gr. kaliumsulfat = 0.0958 gr. kalium och 0.5068 gr. niobsyra = 0.3555 gr. niobmetall.
- 2) 0.5952 gr. på samma sätt torkadt salt gaf 0.1845 gr. kaliumsulfat eller 0.0828 gr. kalium och 0.4297 gr. niobsyra eller 0.3014 gr. niob.
- 3) 0.5397 gr. vid  $110^\circ$  torkadt salt användes till fluorbestämning enligt Oettel's 1) nya förfarande. Lufttrycket var under hela försöket likformigt 749,3 mm., försökrummets temperatur äfvenså =  $14.2^\circ$ , svafvelsyrans tryck = 5.1 mm. qvicksilfver. Funnen volym af SiFl<sub>4</sub> = 26.00 cc., reducerad volym = 24.20, korrigerad = 25.60 cc., innehållande 0.08796 gr. fluor.

I procent äro dessa värden:

och leda till följande formel:

 $2KFl.3NbO_2Fl$ 

som fordrar:

2K	$78,_{2}$	14,19
5Fl	95,0	17,23
60	96,0	17,42
3Nb	282,0	51,16
	551,2	100,00

<sup>&</sup>lt;sup>1)</sup> Zeitschr. f. analyt. Ch. 25, 505 (1886). Den nya metoden medgifver, när man noga iakttager förf. föreskrifter, en verkligt elegant fluorbestämning. Prof. Hempel, som visade mig den vänligheten att från förråden i sitt laboratorium i polytekniska institutet i Dresden sända en Oettel's fluorometer, är jag derför skyldig den största tacksamhet.

L. F. N.

Föreningen innehåller följaktligen en hittills obekant niobdioxifluorid. Visserligen kunde densamma också uppfattas såsom

$$2$$
KFl  $\cdot$  NbOFl $_3$  + Nb $_2$ O $_5$ 

och den förut kända niobmonoxifluoriden antagas ingå deri jemte niobsyra. Vi gifva emellertid företrädet åt den förra formeln af det skäl, att den intressanta substansen genom sina egenskaper är karakteriserad såsom en verklig kemisk förening och icke såsom en blandning af de båda, i senare formeln ingående komponenterna.

Det nya saltets bildning ur niobmonoxifluorkalium åskådliggöres genom följande reaktionsformel:

$$3(2\mathrm{KFl} \cdot \mathrm{NbOFl_3} \cdot \mathrm{H_2O}) = 2\mathrm{KFl} \cdot 3\mathrm{NbO_2Fl} + 4\mathrm{HKFl_2} + 2\mathrm{HFl}.$$

Det har redan blifvit anmärkt, att dioxifluoridsaltet vid ett visst stadium af monoxyfluoridföreningens upphettning upphör att vidare afskilja sig. Ur den anförda formeln för sönderdelningen torde det vara tydligt, att detta står i sammanhang med uppkomsten af en viss mängd fri och vid fluorkalium bunden fluorvätesyra. Dioxiniobfluorkalium är nämligen lätt lösligt i denna syra, såsom redan blifvit nämndt, och såsnart en viss mängd deraf blifvit bildad i lösningen genom vattnets inverkan på den »normala» monoxifluoriden, så verkar den naturligtvis hinderligt för reaktionens fortskridande, det kommer att råda ett visst jemnvigtsläge i vätskan, dioxifluoridsaltet kan icke mer afskilja sig derur, fluorväte och surt fluorkalium måste först aflägsnas ur lösningen, innan en ny qvantitet deraf åter kan vinnas.

MARIGNAC uppfattar den af honom iakttagna kaliumtantaloxifluoriden såsom

$$2(2KFl \cdot TaFl_5) + Ta_2O_5$$
.

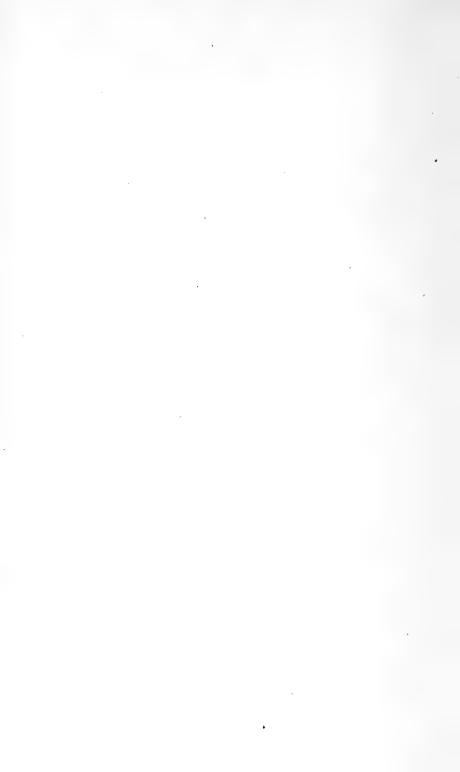
På grund af hvad här blifvit anfördt, torde man kunna sätta i fråga, om denna förening icke snarare borde betraktas såsom den homogena oxifluorföreningen

en formel, som i procent fordrar:

öfversigt af K. vetensk.-akad. förhandlingar 1887, N:o 5. 285

	Berü	knadt.	Funnet enl.	Marignac. 2.	Beräkn	adt enl. M formel.	ARIGNAC'S
K	39,1	12,49	12,87	11,54.	4K	156,4	12,71
4Fl	76,0	$24,_{27}$			14Fl	266,0	21,62
O	16,0	5,11	allow mathematic	-	50	80,0	6,50
Ta	182,0	58,13	59,10	61,41.	$4\mathrm{Ta}$	728,0	59,17.
	313,1	100,00.				1230,4	100,00.

Om den af oss föreslagna, vida enklare formeln förtjenar företrädet, det låter med visshet afgöra sig genom en fluorbestämning, som dock hittills icke blifvit gjord å denna förening.



Öfversigt af Kongl. Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar 1887. N:o 5. Stockholm.

Om produkten af niobfluorkaliums reduktion med natrium.

Af GERHARD KRÜSS och L. F. NILSON.

[Meddeladt den 11 Maj 1887.]

Efter att 1844 i bayersk columbit hafva upptäckt niobium, sökte Heinrich Rose under sina långvariga undersökningar öfver dess kemi äfven framställa det nya elementet i fritt tillstånd. 1) Men då det aldrig lyckades honom att oaktadt trägna forskningar klargöra sambandet mellan den hvita underniobchloriden och den gula niobchloriden — den förra utgöres såsom BLOMSTRAND<sup>2</sup>) visat af nioboxi-, den senare af niobchlorid och då han för framställningen af metallisk niob valde dels denna hvita oxichlorid, dels och företrädesvis en, enligt hvad MARIGNAC<sup>3</sup>) ådagalagt, äfvenledes syrehaltig dubbelfluorid, nämligen nioboxifluorkalium, så vann han i och med det svarta pulver, som bildades vid reduktion med natrium i öppen jerndegel under ett skyddande lager af chlorkalium, i sjelfva verket ingenting annat än en lägre syrsättningsgrad af niob. Väl löste sig preparatet i saltsyra och fluorvätesyra under utveckling af vätgas, men vid dess förbränning i luft eller syre erhöll han en vigtstillökning af endast 20,61-22,16 proc., under det verklig niobmetall, för att bilda niobsyra, beräknas upptaga 42,5 proc. syre,

<sup>1)</sup> Pogg. Ann. 104, 312 (1858).

<sup>2)</sup> Denna tidskr. 1864, 541.

<sup>3)</sup> Arch. des sc. phys et natur. 1866.

Då nu niobmonoxid vid oxidation till niobsyra tilltager i vigt med 21,82 proc., så är deraf klart att i Rosés s. k. niobmetall, som vid glödning i chlorgas också gaf honom den hvita oxichloriden, ingenting annat förelåg än just den anförda oxidationsgraden af elementet.

MARIGNAC, 1) som äfvenledes försökt isolera niobmetallen, utgick deremot vid sina experiment från det syrefria niobfluorkalium 2KFl. NbFl<sub>5</sub>, som han närmare lärt oss känna. Sedan han funnit, att reaktionen vid detta salts direkta upphettning med natrium var alldeles för våldsam, sökte han mildra häftigheten deri genom dubbelfluoridens föregående sammansmältning med surt fluorkalium och företog reduktionen af denna massa medelst natrium uti en öppen jerndegel under skydd af ett täckande chlornatriumskikt. Sedan reaktionen under eldutveckling försiggått, återstod ett smält residuum, som genom behandling med varmt vatten under svag men konstant vätgasutveckling gaf honom i utbyte ett svart olösligt pulver, som han till sist behandlade med fluorvätehaltigt vatten för att utlösa deri inblandad niobsyra. I koncentrerad eller varm utspädd fluorvätesyra löste det sig under stormande vätgasutveckling, lemnades deremot oförändradt af saltsyra, salpetersyra och utspädd svafvelsyra, men upptogs lätt af koncentrerad, varm svafvelsyra och genom smältning med surt svafvelsyradt kali. Vid upphettning i luft eller syrgas förbrann det med stor glans långt under rödglödgningshetta till niobsyra under samtidig bildning af en mindre mängd vatten och innehöll följaktligen utom niob också väte Dess vätehalt besteg sig till vidpass 1 proc. Förbränningsåterstoden visade i jemförelse med den invägda substansen en vigtstillökning af 35-38,2 proc. En förening af sammansättningen HNb innehåller 1,06 proc. väte och lemnar vid förbränning 141.05 proc. niobsyra. MARIGNAC's preparat bestod följaktligen af niobväte med en ringa halt af inblandad niobsyra, som oaktadt behandlingen med fluorvätesyra hade stannat deri. Ett niobväte kunde återigen icke hafva uppstått på annat sätt än att vid

<sup>1)</sup> Arch. des sc. phys et natur. 1868.

reduktionen niob förenat sig med natrium, en legering som sedermera vid smältans behandling med vatten omsatts till natriumhydrat och niobväte, hvilken hydrur är af ovanligt intresse genom sin stora beständighet; den lät nämligen upphetta sig till hvitglödgning i en atmosfer af vätgas utan att dervid förändras.

Då vi kunde taga för gifvet, att MARIGNAC vid anförda reduktionsförsök användt natrium i öfverskjutande mängd — ett antagande, som bestyrktes dels af den omnämnda vätgasutvecklingen vid smältans behandling med vatten och dels af hans eget yttrande att »une partie de sodium suffit pour deux de fluoniobate», medan i sjelfva verket 1 del natrium förmår reducera 2,65 delar dubbelfluorid — och då vi tillika höllo före, att bildningen af hans reduktionsprodukt kunde vara betingad just af ett dylikt öfverskott natriummetall, som legerat sig med den i första hand utreducerade nioben, så syntes det oss vara förenadt med något intresse att åter upptaga reduktionsförsöket och vid detsamma låta teoretiskt beräknade vigtsmängder af kaliumniobfluorid och natrium inverka på hvarandra.

För vårt försök begagnade vi en medelst öfvergripande skruflock slutbar apparat af smidesjern, som för första gången användes vid framställning af berylliummetall<sup>1</sup>) och sedermera blifvit nyttjad vid utreducering af flera andra sällsynta grundämnen. På dess botten inlades först en mindre mängd rent, vattenfritt pulverformigt chlornatrium, derpå 9,5 gr. natriummetall, som blifvit sammansmält till ett enda stycke under petroleum i ett glasrör af ungefär samma diameter som jernapparatens hålighet, och sedan det först genom pressning mellan sugpapper befriats från nafta. Natriummetallen omgafs och täcktes med en mindre mängd chlornatrium, derofvan inlades 25,18 gr. niobfluorkalium [samma rena preparat, som enligt föregående uppsats framställts ur fergusonit], så ännu en qvantitet koksalt, hvarpå massan genom kraftiga hammarslag på en i apparaten passande jernpiston sammanpackades mycket starkt, för att så litet luft som möjligt skulle stanna deribland. Sedan apparaten

<sup>1)</sup> L. F. NILSON och Otto Pettersson. Denna tidskr. 1878, n:o 3, s. 41.

på detta sätt ytterligare blifvit laddad med så mycket chlornatrium, som kunde rymmas deri, för att locket, som under tiden upphettades, skulle kunna påskrufvas, bragtes densamma i upp och nedvänd ställning hastigt till rödglödgning i PERROT's ugn, som förut blifvit uppvärmd. Inom förloppet af 10 minuter var reduktionen fullbordad. Att densamma försiggick med stor häftighet framgick deraf, att just när den rödglödande reduktionsapparaten uttogs ur ugnen, trängde en del af dess innehåll ut ur densamma, hvarvid medföljande natriumpartiklar fattade eld och förbrunno. Apparaten, som flera gånger varit begagnad, slöt nämligen icke mer fullkomligt tätt. Kallnad lät den emellertid endast med svårighet åter öppna sig; skrufgängorna voro nämligen fyllda med smält koksalt och blefvo också vid lockets afskrufning alldeles utplattade och förstörda.

Innehållet i apparaten behandlades först försöksvis med litet kallt vatten, men då härigenom en ganska häftig vätgasutveckling förorsakades, fylldes densamma i stället med alkohol, och först sedan denna fått inverka en tid bortåt, tillsattes varmt vatten. Den smälta massan löste sig deri under en visserligen svag men jemn utveckling af vätgas och med lemning af en svart, pulverformig återstod, hvaraf hon befanns alldeles uppfyld. Genom slamning med vatten i glasbägare afskilde man sedermera ur denna återstod de finaste och lättaste partiklarne, som höllo sig längre uppslammade i vätskan och voro starkt uppblandade med niobsyra, från de gröfre och tyngre delarne, som snart afsatte sig på kärlens botten. Det sistnämnda preparatet tvättades derpå alldeles fritt från chlornatrium med vatten, behandlades vidare med alkohol och till sist med eter samt torkades slutligen vid 100° i luftbad, hvarvid det icke undergick någon förändring.

Utbytet af användbart preparat var icke särdeles godt och uppgick icke till hälften af det teoretiskt beräknade. Reduktionsprodukten utgjordes af ett fint, för blotta ögat svart, matt pulver. Under mikroskopet visade det sig likväl bestå af små metallglänsande, slagglika, ojemna massor af gråhvit till silfver-

hvit, ibland gulaktig färg. Enstaka särdeles glänsande punkter (kristaller?) förmärktes stundom i desamma. Ur luften upptager preparatet fuktighet. Sedan det efter ofvan angifna behandling förvarats i öppen luft, höll det omkring I proc. fuktighet. Upphettades det i ett litet smalt profrör försigtigt öfver fri eld, så utdrefs denna fuktighet derur och afsatte sig i droppform på rörets kalla delar, utan att preparatet i öfrigt undergick någon förändring; vid högre hetta upptog det deri långsamt syre, bildande niobsyra, utan att något eldfenomen dervid kunde varsnas. Upphettades det på platinableck i öppen luft, förbrann det deremot momentant med liflig glans och, om man inströdde eller inblåste det i en brännarlåga, gaf det upphof till otaliga små starkt lysande, punkter och ett verkligt eldregn.

Af saltsyra och salpetersyra synes den anförda produkten icke lida någon förändring hvarken i köld eller värme; lika så litet angripes detsamma af kungsvatten och utspädd svafvelsyra. Koncentrerad svafvelsyra och smältande surt kaliumsulfat lösa detsamma tämligen lätt; likaså löser koncentrerad fluorväte detsamma under liflig vätgasutveckling. Vid upphettning i chlorgas förbrinner det till lättflygtig gul chlorid och i svafvelånga bildas under svag ljusutveckling svart eldfast svafvelniob. Chlorvätesyra verkar, såsom nämndt är, icke på våta vägen, men upphettar man preparatet deremot i torr chlorvätegas, så förbrinner detsamma redan långt under rödglödgningshetta och denna reaktion, som utfördes i ett hårdsmält glasrör med luftfri chlorvätegas, gaf under utveckling af fritt väte upphof till icke mindre än fyra särskilda chlorider. Af dem voro två särdeles lättflygtiga i chlorvätegasen, två deremot motsatsen. De båda förra, en gul och en hvit, drefvos med stor lätthet längre fram i röret, de båda senare afsatte sig, äfven när fulla lågan af en brännare användes, omedelbart på det ställe, der preparatet blifvit placeradt, bildande den ena ett brunt anflog på röret, den andra deremot små hvita, glänsande subtila fjäll såsom ett nätverk inuti röret. Hufvudprodukten af chlorvätets inverkan utgjordes ögonskenligen af den hvita lättflygtiga chloriden, som bildade

292 KRÜSS & NILSON, NIOBFLUORKALIUMS REDUKTION MED NATRIUM.

en voluminös ull-lik massa, omedelbart framför hvilken den gula chloriden afsatte sig.

När 0,2550 gr. af det ifrågavarande preparatet, som förut omsorgsfullt befriats från hygroskopisk fuktighet, inlades i ett porslinsskepp och genom upphettning uti torr syrgas förbrändes i ett glasrör, beslog sig röret med en icke ringa mängd vatten och lemnade en eldfast förbränningsåterstod, som vägde 0,3349 gr. Vigtstillökningen = 0,0799 gr. syre utgör 31,33 proc. af den invägda substansens vigt. Det var häraf klart, att en med Markignac's niobväte analog förening utgjorde hufvudbeståndsdelen deri, med hvars egenskaper, för så vidt de af honom blifvit angifna, den också visade god öfverensstämmelse.

Preparatets sammansättning afgjordes närmare genom följande analytiska bestämningar:

- 1. 0,2068 gr. torr substans lemnade vid förbränning i syrgas 0,0146 gr. vatten, som upptogs och vägdes i ett med poröst chlorcalcium fylldt rör och motsvarar 0,00162 gr. eller 0,78 proc. väte; den eldfasta förbränningsåterstoden vägde 0,2737 gr., vigtstillökningen utgjorde följaktligen 0,0669 gr. eller 32,35 proc. af den invägda substansens vigt.
- 2. 0,2382 gr. torr substans gaf på samma sätt 0,0177 gr. vatten = 0,00197 gr. eller 0,83 proc. väte och en förbränningsåterstod af 0,3139 gr. Vigtstillökningen = 0,0757 gr. eller 31,78 proc.
- 3. 0,9170 gr. af den i de anförda försöken erhållna förbränningsåterstoden smältes i en platinadegel med 5—6 gånger så mycket surt kaliumsulfat, hvarvid en mörkgul, klar och flytande smälta erhölls, som efter afsvalning stelnade till ett särdeles vackert gulfärgadt, starkt strålbrytande och alldeles genomskinligt glas. Det behandlades en tid bortåt med kokande vatten i en platinaskål, dervid afskiljd olöslig niobsyra affiltrerades och tvättades, filtratet fälldes med ammoniak, fällningen tvättades, löstes derpå i saltsyra, fälldes ånyo med ammoniak och det bildade jernoxidhydratet tvättades till sist alldeles fritt från chlor. Det gaf efter glödgning 0,0089 gr. jernoxid eller 0,97 procent.

ÖFVERSIGT AF K. VETENSK.-AKAD. FÖRHANDLINGAR 1887, N:o 5. 293

Enligt dessa bestämningar bestod den reduktionsprodukt, som vi erhållit af

Med en sådan sammansättning beräknas preparatet hålla 0,82 proc. väte och i den eldfasta förbränningsåterstoden upptaga 31,81 proc. syre, under det de analytiska bestämningarne i medeltal gifvit 0,81 proc. väte och 31,79 proc. vigtstillökning i förbränningsåterstoden.

Att denna produkt, som skiljer sig från MARIGNAC'S endast genom en något större halt af niobsyra, kunnat bildas under de omständigheter, hvilka voro rådande vid vårt reduktionsförsök, är synnerligen anmärkningsvärdt. Föreningssträfvandet mellan niobium och natrium måste vara särdeles lifligt, då niobnatrium bildats, ehuruväl ej mera natrium fanns förhanden än som enligt reaktionsformeln:

 $2KFl.NbFl_5 + 5Na = Nb + 2KFl + 5NaFl$  var afsedt att ur niobfluoriden isolera metallisk niob.

Å såväl det niobsyrehaltiga niobvätet som å den rena niobsyra, hvilken enligt föregående uppsats erhölls vid analys af det rena niobfluorkalium, som användes till dess framställande, hafva vi företagit specifika värmebestämningar, som vi till sist anhålla att här få meddela. Dessa försök utfördes med samma iskalorimeter och i allo enligt samma förfarande, som låg till grund för specifika värmebestämningar å germanium, hvilka nyss blifvit offentliggjorda. Vi anteckna derföre blott att 17,372 skaldelar a iskalorimetern motsvara 1 kalori, att platinans specifika värme antagits = 0,0324 och jernoxidens = 0,16695 enligt REGNAULT'S bestämningar. Såsom af de särskilda försöken skall visa sig, äro de behäftade med smärre korrektioner för den skalgång, som visade sig ega rum före och efter försöket; den förflutna, ovanligt snöfattiga vintern tvingade oss nämligen att till iskalori-

<sup>1)</sup> L. F. Nilson och Otto Pettersson. Denna tidskr. 1887 n:o 1 s. 3.

meterns inpackning använda snö, som icke var fri från, utan temligen bemängd med främmande ämnen och häri har man att söka anledningen dertill, att dylika korrektioner ständigt förekomma vid försöken. När kalorimetern i det yttre kärlet är omgifven med ren snö, antager densamma vanligen noga värmegraden  $\pm 0$  och qvicksilfvertråden i skalan är då före och efter försöket fullkomligt orörlig.

### 1. Niobsyrans specifika värme.

I en med guld tillödd platinahylsa, som vägde 0,9318 gr., inlades 0,2145 gr. ren, hvitglödgad niobpentoxid, som användes vid alla bestämningarne.

a.	$F\ddot{o}rs\ddot{o}k$	i	vattenånga.
----	------------------------	---	-------------

		1.	2.
Barometerstånd		$762,_{5}$	759,0
Lufttemperatur		17,5	17,5
Upphettningstemperat	ur	100,01	99,89
Skalgång före och eft	ter försöket	2,90	2,14
Utslag i korrigerade	skaldelar	96,76	96,30
» » kalorier	•	5,570	5,543
» » för	platinan	3,019	3,016
» » för	niobsyran	2,551	2,527
Niobsyrans spec. värn	me 100—0°	0,1189	0,1179.

# b. Försök i nitrobenzolånga af 210,5° C.

				3.	4.
Skalg	ång fö	öre oc	h efter försöket	2,08	2,04
Utsla	g i ko	orriger	ade skaldelar	203,77	202,78
>> ,	» ka	alorier		11,730	11,673
))	))	"	för platinan	6,355	6,355
))	>>	))	för niobsyran	5,375	5,318
Niobs	yrans	spec.	värme 210,5—0°	0,1190	0,1178.

# c. Försök i difenylaminånga af 301,5° C.

	5.	6.
Skalgång före och efter försöket	1,30	3,53
Utslag i korrigerade skaldelar	$297,_{29}$	298,24

Utsla	g i	kalorier		17,113	17,168
))	>>	))	för platinan	9,102	9,102
>>	))	>>	för niobsyran	8,011	8,066
Niobs	yran	is spec.	värme 301,50°	0,1239	0,1247.

#### d. Försök i svafvelånga af 440° C.

	./ 0	
	7.	8.
Skalgång före och efter fö	irsöket 4,04	5,00
Utslag i korrigerade skald	elar 451,50	452,47
» » kalorier	25,990	26,046
» » » för plat	inan 13,284	13,284
» » » för niob	syran 12,706	12,762
Niobsyrans spec. värme 4	40—0° 0,1346	0,1352.

### 2. Niobvätets specifika värme.

Vid försöken i vattenånga användes 0,2554 gr. substans 1), innesluten i en platinahylsa, som vägde 1,0210 gr. Till de öfriga bestämningarne i ångor af nitrobenzol, difenylamin och svafvel 0,3229 gr. substans 2), innesluten i 1,0250 gr. platina.

### a. Försök i vattenånga.

	1.	2.	. 3.
Barometerstånd	767,0	762,0	760,8
Lufttemperatur	18,2	17,4	17,5
Upphettningstemperatur	100,17	100,00	99,95
Skalgång före och efter försöket	6,72	$3,_{21}$	1,70
Utslag i korrigerade skaldelar	103,36	103,44	102,57
» » kalorier	5,950	5,954	5,905
» » » för platinan	3,313	3,308	3,306

<sup>1)</sup> Innehållande IINb = 0,1979 gr.

$${\rm Nb_2O_5} = 0.0550$$
 »  ${\rm Fe_2O_3} = 0.0025$  »

$$0.2554 \text{ gr.}$$

2) Innehållande HNb = 0,2503 gr.

$$Nb_2O_5 = 0.0695$$
 »  
 $Fe_2O_3 = 0.0031$  »

$$Fe_2O_3 = 0.0031$$
 »  $0.3229$  gr.

Utslag i kalorier för niobsyra + jernoxid	0,694	0,693	0,692
» » » för niobvätet	1,943	1,953	1,907
Niobvätets spec. värme $100-0^{\circ}$	0,0980	0,0987	0,0964.

b. Försök i nitrobenzolånga af 210,5	),5° (	210	af	zolånga	nitrobe	i	$F\ddot{o}rs\ddot{o}k$	b.
--------------------------------------	--------	-----	----	---------	---------	---	------------------------	----

	Skalgå	ing	före oc	ch eft	ter försöket	4. 3,02	5. 2,90
	_				skaldelar	238,31	237,95
	»	» k	alorier			13,718	13,697
	))	'n	))	för ]	platinan	6,991	6,991
	>>	))	))	för 1	niobsyra+jernoxid	1,844	1,844
	))	))	))	för 1	niobvätet	4,883	4,862
]	Niobvä	itets	spec.	värn	ne 210,5—0°	0,0927	0,0923-

## c. Försök i difenylaminånga af 301,5° C.

				6.	7.
Skalgå	ng f	öre od	ch efter försöket	1,33	2,02
Utslag	i k	orrigei	ade skaldelar	336,00	336,10
))	» k	alorier		19,341	19,347
>>	))	))	för platinan	10,013	10,013
>>	))	))	för niobsyra+jernoxid	2,761	2,761
>>	))	))	niobvätet	6,567	6,573
Niobvä	tets	spec.	värme $301,5-0^{\circ}$	0,0870	0,0871-

### d. Försök i svafvelånga af 440° C.

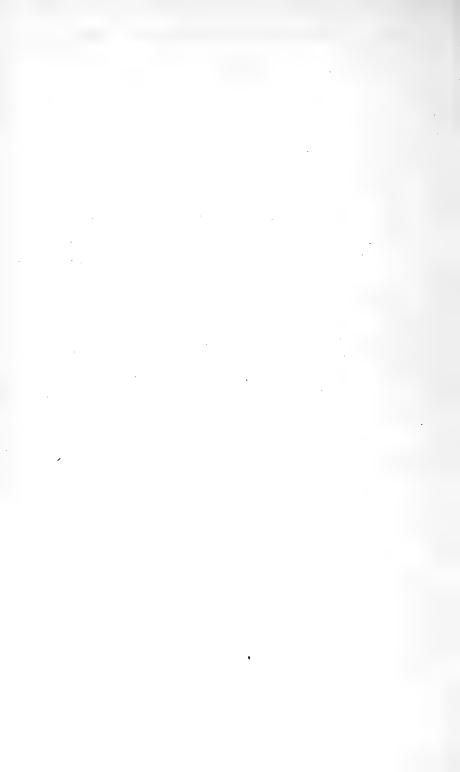
		8.	9.
Skalgång f	öre och efter försöket	0,80	1.79
Utslag i ko	orrigerade skaldelar	488,71	489,39
» » ka	alorier	$28,_{1}32$	28,171
)) ))	» för platinan	14,612	14,612
)) ))	» för niobsyra+jernoxid	4,350	4,350
)) ))	» för niobvätet	9,170	9,209
Niobvätets	spec. värme 440—0°	0,0833	0,0835.

I följande tabell hafva vi sammanställt resultaten af de anförda experimenten och angifvit medelvärden för hvarje försöksserie, dervid niobiums atomvigt antagits = 94,0, vätets = 1.

öfversigt af K. vetensk.-akad. förhandlingar 1887, N:o 5. 297

Tempera-	Niobsyra	$\mathrm{Nb_2O_5}$	Niobväte IINb		
turgränser.	spec. värme.	molekylar- värme.	spec. värme.	molekylar- värme.	
100 - 0	0,1184	31,7	0,0977	9,3	
$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	0,1184	31,7 $33,3$	0,0925 0,0871	8,8 8,3 ·	
440 - 0	0,1349	36,1	0,0834	7,9	

Af dessa värden visar det sig, att niobsyrans specifika värme och molekylarvärme helt regelbundet befinna sig i långsamt stigande i samma mån som en högre försökstemperatur blifvit använd, men att deremot motsatsen eger rum med samma värden för niobvätet, ett förhållande som är särdeles anmärkningsvärdt. Då, såvidt vi hafva oss bekant, dylika bestämningar förr icke blifvit gjorda hvarken å någon med niobsyran eller med niobvätet analogt sammansatt förening, så sakna vi tyvärr nödiga hållpunkter, för att kunna anställa en jemförelse med motsvarande föreningar af andra element.



Öfversigt af Kongl. Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar, 1887. N:o 5.

# Om kaliumgermanfluorid.

### Af GERHARD KRÜSS och L. F. NILSON.

[Meddeladt den 11 Maj 1887.]

Då nästan alla fyratomiga grundämnen, såsom silicium, titan, zirkonium, tenn, bly, thorium, i naturen förekomma tillsammans med niob och tantal, så hade vi vid här förut meddelade undersökning af mineralet fergusonit vårt ögonmärke äfven riktadt derpå, huruvida kaliumgermanfluorid möjligen kunde förekomma i den blandning af kaliumdubbelfluorider, som framställts ur de sura beståndsdelarne deraf. Om också förhandenvaron af denna förening icke kunnat konstateras i fergusonitmaterialet, så meddela vi i det följande dock några iakttagelser öfver germanfluorid och dess förening med fluorkalium, hvilka vi gjort, för att vid en fullständig undersökning af det anförda materialet icke vara obekanta med dessa föreningars karakteristiska egenskaper. Vid deras framställning begagnade vi oss af den rena germanbioxid, som Prof. Clemens Winkler beredt och som förut blifvit begagnad till bestämning af oxidens molekylarvärme<sup>1</sup>).

### Germanfluorid.

Föreningen erhålles lätt genom bioxidens lösning i fluorvätesyra. Använder man koncentrerad syra, så är reaktionen särdeles liflig och oxiden löser sig under ett fräsande ljud ögonblickligen i syran. Försättes fluoridens lösning med svafvelsyra, så bortgår icke vid vätskans afrökning germanfluorid i likhet

<sup>1)</sup> L. F. Nilson och Otto Pettersson. Denna tidskr. 1887. N:o 1.

med hvad händelsen är med fluorsilicium under samma förhållanden, utan hela germaniumhalten återfinnes i återstoden och endast fluorväte utvecklas. Detta framgår af följande försök:

- 1) 0,1238 gr. nyss glödgad germanbioxid löstes i fluorvätesyra uti en platinadegel, lösningen försattes med några droppar ren svafvelsyra, afdunstades först på vatten-, så på plåt-bad och afröktes till sist öfver fri låga tills konstant vigt erhölls. Efter försöket vägde den återstående germanbioxiden 0,1234 gr.
- 2)  $0,_{1243}$  gr. germanbioxid lemnade vid enahanda tillväga-gående en återstod af  $0,_{1243}$  gr.

# Kaliumgermanfluorid.

Försätter man fluorgermanium med en lösning af surt fluor-kalium, så afskiljes straxt kaliumgermanfluorid i jemförelsevis betydlig mängd, först i form af en gelatinös fällning, som dock snart blir kristallinisk och sätter sig till platinakärlets botten; affiltreradt samt torkadt bildar saltet ett fint hvitt, kristalliniskt pulver. Föreningen liknar således ganska mycket motsvarande siliciumsalt, men visar likväl nyss utfälld icke det fluorescensfenomen, som är utmärkande för det gelatinösa kiselfluorkalium och som kommer denna förening att spela i flera färgtoner.

Kaliumgermanfluorid löses tämligen lätt i varmt, trögt deremot i kallt vatten. Vid omkristallisering ur varmt vatten, som långsamt fick svalna, erhölls det afsatt i rätt stora och för blotta ögat temligen skönjbara, särdeles väl utbildade sexsidiga, tafvelformiga kristaller. När man lät en vid vanlig temperatur mättad vattenlösning långsamt afdunsta i luftförtunnadt rum öfver svafvelsyra, erhölls dubbelfluoriden deremot företrädesvis i form af flera millimeter långa spetsiga prismer.

Kaliumgermanfluorid är i luften oföränderlig och absorberar icke fuktighet derur: 1,0722 gr. vid 100° torkadt salt tilltog nämligen icke i vigt genom att ligga\_i öppen luft under loppet af två dygn; när saltet derpå uti betäckt platinadegel upphettades till begynnande rödglödgning förlorade det en obetydlig

ÖFVERSIGT AF K. VETENSK.-AKAD. FÖRHANDLINGAR 1887, N:o 5. 301

halt af s. k. dekrepitationsvatten och vägde derefter 1,0676 gr. eller 99,57 proc. af sin ursprungliga vigt.

Det fullt vattenfria saltet upphettades derpå till stark rödglödgning någon tid, hvarvid det icke i likhet med kiselfluorkalium smälte, utan blef oförändradt så till utseende som vigt.

Å denna dubbelfluorid hafva vi utfört följande två analyser. Saltet invägdes i en platinadegel, löstes i varmt vatten, lösningen försattes med öfverskjutande ren svafvelsyra och afdunstades på vattenbadet. Återstoden bildade en i värme smält massa, som vid kallnandet stelnade i långa nålar och möjligen bestod af ett dubbelsalt mellan kalium- och germanisulfat. Genom försigtig upphettning sönderdelades detsamma och glödgades slutligen under upprepad tillsats af ammoniumkarbonat tills konstant vigt erhölls, då en blandning af germanbioxid med kaliumsulfat återstod. På detta sätt lemnade:

- l) 0,6101 gr. germanfluorkalium en återstod, som vägde 0,6418 gr. eller 105,20 proc. af det invägda saltet.
- 2) 0,4574 gr. germanfluorkalium 0,4803 gr. germanbioxid + kaliumsulfat, motsvarande 105,01 proc. af dubbelfluoridens vigt.

Af formeln:

### K.GeFl6

för germanfluorkalium beräknas åter, att detsamma vid afrökning med svafvelsyra skall lemna en återstod af germanbioxid och kaliumsulfat, motsvarande 105,18 procent af sin ursprungliga vigt; saltet eger följaktligen en sammansättning, fullt motsvarande kiselfluorkalium:  $K_2 SiFl_6$ .

Det var vidare af intresse att bestämma germanfluorkaliums löslighetsförhållanden och med afseende derpå hafva följande försök blifvit anställda:

- 1) 1,5600 gr. salt erfordrade 60,36 gr. vatten af  $100^{\circ}$  C. till fullständig lösning.
- 2) 1,5600 gr. kaliumgermanfluorid löste sig i 60,56 gr. kokande vatten.
- 3) 0.3578 gr. germanfluorkalium erfordrade 66.054 gr. vatten af  $18^{\circ}$  C. till sin lösning.

Förekommer germanfluorkalium i den blandning af dubbelfluorider, som erhålles ur tantal- och niob-haltiga mineral, så har man att söka föreningen bland de svårlösliga andelarne af desamma. Att så måste blifva förhållandet, framgår af följande sammanställning, likasom ock att kaliumgermanfluorid, såsom man af germaniums ställning i det periodiska systemet kunde vänta, med afseende på sin löslighet i vatten kommer att stå emellan kaliumsilicium- och kaliumtennfluoriderna.

1 gr.	löser sig i gr. vatten	af	enligt
$\rm K_2SiFl_6$	${104,8} \ 833,1$	100° 17,5°	, STOLBA.
$ m K_2GeFl_6$	$\begin{cases} 38,8 \\ 184,6 \end{cases}$	100° 18°	Krüss & Nilson.
$\mathrm{K_2SnFl_6}$	$\begin{cases} 2,3\\15-16\end{cases}$	100°) 18°	
$K_2 Zr Fl_6$	$ \left\{ \begin{array}{c} 4,0\\ 61,7 \end{array} \right. $	100° 18°	MARIGNAC (beräknadt).
$K_2 TiFl_6$	83,3	18°	
$K_2TaFl_7$	c:a 200	$15^{\circ}$	24
$\mathrm{K_2NbOFl_5}$ . $\mathrm{H_2O}$	c:a 12,5	18°∫	MARIGNAC.

Rörande germanfluorkaliums kristallografiska egenskaper har Prof. Brögger haft vänligheten lemna oss följande meddelande. Mätningarne äro gjorda af Hr Gunnar Paykull å Stockholms högskolas mineralogiska institut under Prof. Bröggers ledning.

»Kaliumgermaniumfluorid: K2GeFl6.

Hexagonal. Isomorf med ammoniumsiliciumfluorid.

Axelförhållande a:c=1:0.80389.

Kombinationer  $2P(20\overline{2}1)$ ;  $_{0}P(0001)$ ;  $_{\infty}P2(11\overline{2}0)$ .

Resultaten af de mätningar, som gjorts på tre olika kristaller äro följande:

	beräknad	mätt			
		medeltal	gränsvärden		
Polkantvinkeln för	$2P = 52^{\circ} 14'$	$52^{\circ}14'$	$52^{\circ}19'{-}52^{\circ}4'$	20	mätningar.
Vinkeln 2P:0P	$=61^{\circ} 41' 27''$	$61^{\circ}39'$	$.62^{\circ}17'61^{\circ}14'$	11	))

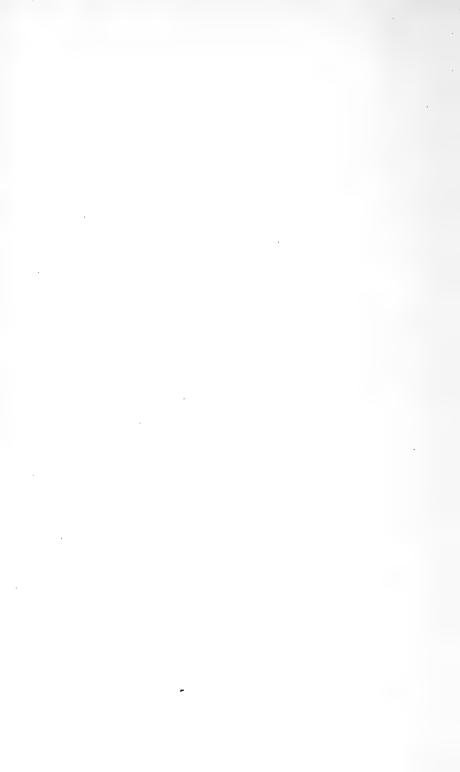
öfversigt af K. vetensk.-akad. förhandlingar 1887, N:o 5. 303

Kristallerna äro tafvelformiga efter basplanet, i optiskt afseende enaxiga och negativa.»

Öfver denna undersökning, som sålunda till resultat gifvit det intressanta faktum, att kaliumgermanfluorid är fullständigt isomorft med ammoniumsiliciumfluorid, kommer framdeles ett utförligare meddelande att på annat ställe offentliggöras.

Till sist kunna vi icke underlåta att påpeka, i huru öfverraskande hög grad de här meddelade egenskaperna hos fluorgermanium och germanfluorkalium öfverensstämma med dem, hvilka Mendelejeff vid utarbetande af sin periodiska lag förutsåg skulle tillkomma fluorföreningarne af ekasilicium, i det han hänvisar på dessa föreningar såsom för det prognosticerade elementet vardande synnerligen karakteristiska. Mendelejeff yttrar nämligen härom¹): »Es unterliegt keinem Zweifel dass das Ekasilicium eine Reihe mit den entsprechenden Salzen von Si, Ti, Zrund Sn isomorphen Fluordoppelsalzen: K<sub>2</sub>EsFl<sub>6</sub> liefern wird; das Kaliumdoppelsalz wird grössere Löslichkeit als das entsprechende Siliciumsalz besitzen. Das Fluorekasilicium wird in Uebereinstimmung mit TiFl<sub>4</sub>, ZrFl<sub>4</sub>, SnFl<sub>4</sub> nicht gasförmig sein.»

<sup>1)</sup> Liebigs Ann. Suppl. 8, 201.



Öfversigt af Kongl. Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar 1887. N:o 5. Stockholm.

Förteckning öfver en samling Coleoptera och Lepidoptera från Kongoflodens område, skänkt till Riksmuseum af Löjtnant M. Juhlin-Dannfelt.

#### Af Christopher Aurivillius.

[Meddeladt den 11 Maj 1887.]

Den intressanta samling af skalbaggar och fjärilar, som i det följande förtecknas, har af löjtnant M. Juhlin-Dannfelt, föreståndare för Kongo-associationens station Lukungu, förärats till Riksmuseum. Ehuru artantalet ej är synnerligen stort, är gåfvan dock af stor betydelse, dels emedan flere arter förut saknades i museets samlingar, dels emedan alla exemplaren voro försedda med noggranna lokaluppgifter och derigenom i hög grad befordra vår kunskap om fjärilarnes utbredning i det inre Afrika. De samlingar, som hittills kommit till Europa, hafva hufvudsakligen förskrifvit sig från kusttrakten, och endast Syd-Afrikas inre har i någon mån varit kändt i entomologiskt hänseende. Insektfaunan på Afrikas ost- och vestkust har i många fall visat sig olikartad, och man har derföre med skäl frågat: huru långt intränga de respektive kusternas arter i det inre och hvarest mötas de? Från Kongoflodens stora område hafva hittills endast några få strödda uppgifter meddelats och hvarje bidrag till kännedomen om det insektlif, som råder längs den stora floden, är sålunda synnerligen välkommet. Jag känner egentligen blott en författare, engelsmannen H. H. Johnston 1), som

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) The River Congo. From his mouth to Bólóbó. London, 1884. 8:o. 470 pgg. (innehåller en förteckning på 63 arter fjärilar).

hittills lemnat några upplysningar om hufvudflodens insektverld. Från de stora biflodernas Quango's och Kassai's öfre lopp hafva deremot storartade samlingar hemförts af de bekanta tyska upptäcktsresandena Herr P. Pogge och Major v. Mechow. Såsom af de noggranna lokaluppgifterna i det följande framgår, härstamma löjtnant Dannfelts samlingar från vidt skilda delar af Kongo från Banana till Stanley falls och lemna således vigtiga bidrag till kännedomen om arternas förekomst vid öfre Kongo.

Jag kan ej underlåta att här påpeka ett förhållande, som äfven förr betonats, nämligen att nästan uteslutande hanar förekomma i samlingen och att honorna äro mycket sällsynta och för flere arter ännu rent utaf fullkomligt okända. Detta kan svårligen bero derpå, att de äro så mycket fåtaligare än hanarne, utan har säkerligen sin förklaring genom ett annat lefnadssätt, som gör dem mindre åtkomliga för samlaren. Antagligen sitta de mycket stilla och flyga ej omkring så mycket som hanarne och böra derföre eftersökas der hanarne visa sig i mängd, enär de ofta flyga omkring stillasittande honor. Honornas upptäckande är så mycket mera efterlängtadt, som det visat sig, att de ofta äro alldeles olika hanarne till färg, storlek och form och lemna högst intressanta exempel på olikhet mellan könen.

På samma gång vi slutligen här frambära ett hjertligt tack till herr löjtnant Dannfelt för den vackra gåfva, hvarmed han ihågkommit sitt hemlands naturhistoriska samlingar, våga vi uttala den förhoppningen, att det skall lyckas honom att genom fortsatt arbete på detta område bidraga till lösningen af flere vigtiga zoo-geografiska spörsmål samt lemna oss en så fullständig föreställning som möjligt om den utan tvifvel rika insektverlden vid Lukungu och andra platser vid den ryktbara floden.

#### Coleoptera.

#### Tenebrionidæ.

\*1. Praogena sulcata n. sp. Nigro-ænea, nitida, pronoto elytrisque viridi-æneis, femoribus tibiisque brunneo-rufis, tarsis antennisque nigris; pronoto transverso, lævigato, basi utrinque versus angulos foveolato et medio sulco longo, profundo, arcuato transversim exarato, elytris convexis, punctato-striatis, interstitiis subplanis, levissime punctulatis; prosterno postice tuberculato. — Long. corp. 16 mm., lat. ad humeros 6 mm.

1 ex. Kongo (utan närmare lokaluppgift).

Denna nya art synes komma närmast intill *Praogena* nigritarsis Mäkl., men skiljes genom färgen och pronoti djupa, bågböjda tvärintryckning framför bakkanten.

#### Longicornia.

\*2. Sobarus Poggei Harold, Col. Heft. 16, 1879, p. 164 t. 2 f. 2. — Quedenfeldt Berl. Ent. Zeit. B. 26, 1882, p. 323.

I hona från Lukungu. QUEDENFELDT, som först beskrifver honan till denna egendomliga och vackra art efter exemplar tagna vid Quango af Major MECHOW, omnämner ej några väsendtliga färgskilnader mellan honan och hanen sådan den är afbildad af HAROLD. Föreliggande hona från Lukungu afviker emellertid rätt mycket från HAROLDS figur och tillhör möjligen en ny, ännu ej beskrifven art. Innan jag lyckats erhålla en hane till denna hona eller fått jämföra den med den typiska honan, torde det dock ej vara skäl att gifva arten ett namn. Honan från Lukungu afviker genom skalvingarnes bredare svarta band, af hvilka det första sammanhänger med scutellen genom ett trubbigt utskott af scutellens bredd samt vid suturen är nära tre gånger så bredt som vid skalvingens kant, det andra är jembredt hela

<sup>\*</sup> Ej förut representerade i Riksmuseum.

vägen med en bredd af 5,5 m.m. och det tredje endast genom en mycket smal röd kant är skildt från vingkanten. Äfven antennledernas längd stämmer ej öfverens med QUEDENFELDTS beskrifning, ty tredje leden är ej dubbelt så lång som fjerde, men tydligen längre än 10 och 11 tillsammans.

3. Ptycholæmus simplicicollis Thomson, Archiv. Ent. II, 1858. p. 149, t. 5, f. 1.

l ex., hane, från »The Niadi-Quillon River».

\*4. Monohammus sellatus Harold, Coleopt. Hefte 16, 1879, p. 177.

1 ♂ och en ♀ från Banana.

\*4. *Pinacosterna Mechowi* QUEDENFELDT, Berl. Ent. Zeit. B. 25, 1881, p. 229; B. 26, 1882, p. 345, t. 6, f. 3. 1 ♀ från Quillon.

### Lepidoptera.

### Fam. Nymphalidæ.

Subfam. Danainæ:

Danais chrysippus L., Syst. Nat. Ed. 10, 1768, p. 471,
 n. 81.

1 ♂ från Livingstone Fallen. Detta exemplar öfverensstämmer till färg och teckningar fullständigt med museets exemplar från Damara och Kafferlandet.

### Subfam. Acræinæ:

\*2. Acræa orina Hew., Ent. Month. Mag. 11, 1874, p. 130; Exot. Butterfl. Acræa tab. 7, f. 43, 48.

1 8 från Manyanga.

Denna lilla vackra art är ursprungligen beskrifven från Fernando Po. Föreliggande hane från Manyanga afviker från HEWITSONS figur derigenom, att framvingarnes röda fläckar äro större och längre, hvaremot bakvingarnes svarta basfläckar äro mindre och mera närmade till basen. Det är troligt, att Kongoformen, ifall alla exemplar visa sig lika,

ÖFVERSIGT AF K. VETENSK.-AKAD. FÖRHANDLINGAR 1887, N:o 5. 309

är att betrakta såsom en geografisk race af formen från Fernando Po.

### Subfam. Nymphalinæ:

\*3. Lackinoptera iole Fabr., Spec. Ins. II, p. 78. — Laodice Cramer t. 157, f. E, F.

1 🔗 från Ngombe Ngombe, Kabinda Coast.

Denna hane stämmer väl öfverens med Cramers figur. Förut eger museet endast en  $\circlearrowleft$  och en  $\lozenge$  från Sierra Leona, tagna i slutet af förra århundradet af Afzelius. Detta par tillhör dock tydligen en annan race, som jag föreslår att benämna L. iole Fabr. var.  $Afzelii^1$ ) n. Honan af hufvudformen är obeskrifven. Trimen²) lemnar några notiser om densamma enligt ett ex. hos Hewitson. Enligt honom skulle honan mycket afvika från den här beskrifna honan af var. Afzelii.

4. Crenis natalensis Boisd., Voy. Deleg. II, p. 592. — Boisduvali Wallengr., Lep. Rhop. Caffr., p. 30.

1 & Lubembabemba.

- 5. Hypolimnas Salmacis Dru., Ill. Exot. Ent. II, 1773, t. 8, f. 1, 2. STAUDINGER Exot. Schmetterlinge, t. 47.
  - 1) Làchnoptera iole FABR. var. Afzelii n. var.

Alis omnibus subtus usque ad basin violascente-margaritaceis.

- 8. Supra mari typico simillimus, alis anticis maculis 6 nigris ornatis. Infra flavescens undique præter ad marginem interiorem alarum anticarum violascente-margaritaceo micans, ocellis alarum posticarum vix pupillatis, linea submarginali tertia (intima) minus fortiter angulosa, potius undulata.
- Q. Supra fulva, nigro-varia; alis anticis margine exteriore et apicali, latius quam in mare, linea submarginali angulosa, in costis cum margine confluente, maculis sex seriatis discalibus, umbra costali in medio cellulæ 6:æ, linea flexuosa a medio marginis costalis ad medium marginis dorsalis per discum alæ ducta strigisque duabus transversis in apice cellulæ discalis nigris; alis posticis summo margine, lineis tribus flexuosis submarginalibus, intima lunulis haud cohærentibus composita, maculis 4 discalibus, prima ad marginem anticum maxima cum lunula prima confusa, secunda ei approximata, tertia et quarta analibus lineaque subrecta per disci medium ducta nigris. Alis omnibus subtus violascente-cinereis, extus dilutioribus, albescentibus signaturis ut in mare at multo dinstinctioribus et obscurioribus, ocellis alarum posticarum pupillatis.

Sierra Leona. - AFZELIUS.

<sup>2)</sup> Trans. Ent. Soc. London 1879, p. 328.

310 AURIVILLIUS, COLEOPTERA OCH LEPIDOPTERA FRÅN KONGO.

1 & från San Salvador.

Detta exemplar afviker från hufvudformen genom frånvaro af de två hvita fläckarne nära framvingarnes spets och genom bredare hvita tvärband och öfverensstämmer fullkomligt med Staudingers här ofvan anförda figur.

6. Hypolimnas Anthedon Doubl. Hew., Gen. Diurn. Lep., t. 37, f. 2, 1850.

1 & från Lukungu.

- \*7. Pseudacræa Semire CRAMER, Pap. Exot. III, t. 194, f. B, C. 1 ♀ från Isangila, »the fivehundred Whirlpools».
- \*8. Euphædra Eleus Drury, Ill. Exot. Ins. III, t. 12, f. 1, 1.
  1 ♀ från Kassai River.
  - 9. Euphædra Themis Hübner, Samml. Exot. Schmett. I, t. 60.

1 ♀ från Boma.

10. Cymothoe Theobene Doubl. Hew., Gen. Diurn. Lep., t. 40, f. 3.

1 🔗 från Kassai River.

- \*11. Cymothoe confusa n. sp. (»Egesta» in collectionibus).
  - Alis supra nigro-fuscis, anticarum margine costali latissime (usque ad costam medianam), fascia discali communi ab angulo anali posticarum ad cellulam quartam anticarum (ubi cum fascia costali confluente), lunulisque submarginalibus præsertim in anticis in fasciam confluentibus aureis; lunulis aureis intus linea nigra angulata, nigro punctata determinatis. Alis infra griseo-, subcarneo-fuscis, paullo violascente-micantibus; punctis parvis submarginalibus, linea angusta communi discali ab angulo anali posticarum usque ad costam sextam anticarum recta, at ibi in angulo recto versus marginem anticum fracta signaturisque variis basalibus nigris. Margine alarum levissime undulato, ciliis sinuum albescentibus. Corpore supra viridi-micante. Long. alarum exporr. 74 mm.

1 of från Brazzaville.» — Yellow upperwing».

Denna art synes i allmänhet i samlingarne gå under namnet af Egesta CRAM. Det synes mig emellertid omöjligt att förlika densamma med CRAMERS figur, som ej allenast afviker genom öfre sidans färg, utan äfven genom undre sidans midtlinie, som på figuren fortsätter sig i rak linie till framvingarnes kant. CRAMERS figur tillhör sannolikt en art från Sierra Leona eller öfre Guineakusten.

Exemplaret från Brazzaville är synnerligen vackert och oskadadt. Honan är okänd.

\*12. Cymothoe sangaris Godart, Enc. Meth. p. 384, n. 114.

— Lucas Lep. Exot. t. 69, f. 2. — coccinata Staudinger Exot. Schmett., p. 152.

1 🔗 från River Nkisi. — »Scarlet upperwing».

\*13. Cymothoe coccinata HEWITSON, Exot. Butterfl. Harma VI, f. 24—26. — sangaris of Staudinger Exot. Schmett., p. 151, t. 53.

1 🗸 från Isangila.

Hanarne till dessa båda arter, som äro ryktbara för sin granna röda färg, äro på öfre sidan nästan alldeles lika hvarandra, men skiljas lätteligen på undre sidan, enär coccinata vid midten af bakvingarnes framkant har en hvit fläck, som saknas hos sangaris, hvarjemte den mörka linien genom vingarnes midt hos coccinata är otydlig och bågböjd, men hos sangaris tydlig och nästan alldeles rät. Staudinger har råkat att omkasta arternas namn både i texten och på taflan.

Det är ännu osäkert hvilka honor, som rätteligen tillhöra dessa arter, ty man känner 2—3 honor, som kunna hänföras hit. Dessa honor hafva endast en del af vingarne röda.

\*14. Cymothoe Aramis Hewitson, Exot. Butterfl. Euryphene IV, fig. 16, 17,

l ♀ från Kassai. Öfvers. af K. Vet.-Akad. Förh. Årg. 44. N:o 5. Obs. Specimen nostrum a figura Hewitsoni differt 1:0 macula alarum anticarum majore, fere ad basin extensa, coccineo-suffusa, 2:0 figuris in cellulis discalibus rubro-repletis et 3:0 fascia alarum posticarum angustiore, alba, extus versus angulum anticum fulvo-marginata. Femina præcedentis?

Denna hona, som har en stor röd fläck i framvingarnes bakre hörn, är tydligen nära beslägtad med de båda föregående, isynnerhet med coccinata, till hvilken jag vore böjd att föra den. Möjligen tillhör den dock en ännu ej känd hane. Endast iakttagelser i dess hemland kunna afgöra denna fråga.

Charaxes Brutus Cramer, Pap. Exot. t. 241, f. E, F.
 1 ♂ från Mpozo Stationen.

De hvita tvärbanden är<br/>o betydligt smalare än på CRAMERS figur.

- Charaxes Lucretius Cramer, Pap. Exot. t. 82, f. E, F.
   1 ♂ från Kassai.
- 17. Charaxes Eupale Drury, Ill. Exot. Ent. III, t. 6, f. 3. 1 ♂ från Manyanga.

Genom sin egendomliga helgröna färg skiljer sig denna art från alla andra kända dagfjärilar.

Palla Ussheri Butler, Trans. Ent. Soc. London 1870,
 p. 124; Lep. Exot. p. 152, t. 21, f. 3. — Decius var, Staudinger, Exot. Schmett. t. 60.

1 8 från Lukungu.

### Fam. Papilionidæ.

### Subfam. Pierinæ:

19. Tachyris sp.

l & från Mission francaise, St. Joseph de Linzolo (?). Tillhör detta slägte och står nära intill *T. poppea* Boisd. (non Cram.). Museet eger en aldeles likadan & från Sierra Leona, tagen af Afzelius.

Callosune omphale Godt, Enc. Meth. IX, p. 122, n. 12.
 1 ♂ från Lukungu. — »Among the bananas».

### Subfam. Papilioninæ:

21. Druryia Antimachus Drury, Ill. Exot. Ent. III, t. 1. — Staudinger Exot. Schmett. t. 13.

1 ♂ från Oscar II:s fall nära Muikumbi, Mata-floden. För så vidt jag vet är det nu första gången som denna, den största af alla kända dagfjärilar, tagits i det inre af Afrika. De få exemplar, som hittills kommit till Europa, hafva härstammat från kusten vid Gabun eller Kamarun. Det föreliggande exemplaret har framvingarne 102 mm.

långa och är således något mindre än museets exemplar från Gabun, som har 110 mm. långa vingar.

Honan är fortfarande okänd och torde både till vingarnes form och färg afvika från hanen, som har en i hög grad egendomlig vingform.

22. Ornithoptera zalmoxis Hewitson, Ex. Butt. III Papilio, t. 6, f. 18.

1  $\varnothing$ från Vivi, 3  $\varnothing \varnothing$ från Lukungu, 1  $\varnothing$ från Dannfeldt's Katarakt i Lukungufloden och 1  $\varnothing$ från Arruhuimi.

Denna praktfulla art är således utbredd längs Kongofloden ända in till midten af Afrika. Förut känd från kusten mellan Old Kalabar och Kongo. Äfven denna arts hona återstår att upptäcka.

- Papilio Merope CRAMER, Pap. Exot. II, t. 151, f. A, B.
   2 ♂♂ från Yellala och Ntombo Mataka-fallen.
- 24. Papilio Nireus L., Mus. L. Ulr. p. 217.
  - 4 🔗 från Manyanga, Yellala-fallen, Leopoldville och Kassai.
- Papilio Hesperus Westwood, Arcan. Ent. I, tab. 48.
   1 of fråu Kassaifloden.
- 26. Papilio Menestheus Drury, Ill. Exot. Ent. II, t. 9, f. 1, 2.
  1 ♂ från Stanleypool.

27. Papilio Latreillianus Godt var. Theorini Auriv., Ent. Tidskr., Årg. 2, 1881, p. 45.

I 🔗 från Banga ma Utekke.

28. Papilio Tynderæus FABR., Ent. Syst. III: 1, p. 35, n. 104.
— DONOVAN Nat. Rep. III, t. 83.

1 🔗 från Stanleyfallen.

Denna vackra grönfläckiga art upptäcktes i Sierra Leona och finnes således öfver en stor del af Afrika, ehuru öfverallt rätt sällsynt.

Papilio Ridleyanus WHITE, Ann. Nat. Hist. 12, 1843, p.
 DOUBL. HEW. Gen. D. L., t. 3, f. 3.

3 ♂♂ från Castle Rocks vid Isangila, Lukungu och S. Waregfallen. — »Wood brown».

En vacker rödfläckig art, som i smått påminner om *D. Antimachus*. Den är hittils endast funnen i Kongo-området. Honan till denna och de två föregående arterna är, så vidt jag vet, okänd.

30. Papilio Ucalegon Hewitson var. ucalegonides Staudinger, Exot. Schmett., p. 10, t. 6.

1 🔗 från Boma.

Stämmer fullkomligt med STAUDINGERS beskrifning och figur och synes väl skild från hufvudformen, som finnes i Gabun och längre norrut.

Öfversigt af Kongl. Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar 1887. N:o 5.

Meddelanden från Upsala kemiska Laboratorium.

# 129. Om Nafthydroxamsyror.

Af A. G. EKSTRAND.

[Meddeladt den 11 Maj 1887 genom P. T. CLEVE.]

De produkter, som erhållas vid hydroxylamins inverkan på benzoylklorid, hafva blifvit ganska grundligt undersökta af Lossen ) och dennes lärjungar, men de isomeriförhållanden, som framträda vid dessa föreningar, synas i många fall ännu icke hafva fått en nöjaktig förklaring. De erbjuda derför, dessa föreningar, fortfarande ett visst intresse, isynnerhet sedan det genom Tiemanns och hans lärjungars utförliga undersökningar öfver amidoximer visat sig, att ett samband finnes mellan dessa och de s. k. hydroxamsyrornas grupp, i det att hydroxamderivat af den allmänna formen  $C_6H_5CO$ . NR. OR' genom inre omlagring

kunna öfverföras till hydroximsyrederivat af formen  $C_6H_5C$  NOR , hvilka åtan atå i nära förbållanda till amidaximerna .

hvilka åter stå i nära förhållande till amidoximerna:

$${}_{\circ}^{\bullet}C_{6}H_{5}C \overset{\text{NOH}}{\underset{2}{\sim}}{}^{2}).$$

Inom naftalinserien hafva hittills inga hydroxamderivat blifvit framställda, och jag har derför gjort några försök med hydroxylamins inverkan på  $\alpha$ - och  $\beta$ -naftoylklorid.

<sup>1)</sup> Ann. der Chemie 161, 347, 175, 288, 182, 221, 186, 34, o. a.

<sup>2)</sup> Berichte der deutschen chem. Ges. XVIII, 727.

### $\alpha$ -Mononafthydroxamsyra.

1 molekyl klorvätesyrad hydroxylamin öfvergöts med något vatten, och till lösningen sattes natriumkarbonat i tillräcklig mängd att binda klorvätesyran, hvarefter 1 mol.  $\alpha$ -naftoylklorid tillsattes. Redan vid vanlig temperatur utföll ett hvitt kristalliniskt pulver, som var lättlösligt i alkohol; efter någon tid hade den alkoholiska lösningen afsatt färglösa bladformiga kristaller, som smälte omkring 185°. Moderluten, som innehöll största delen af reaktionsprodukten i lösning, gaf vid afdunstning ingen enhetlig produkt, utan deri förekommo åtminstone 3 föreningar. Största delen deraf var  $\alpha$ -naftoësyra, derjemte förekom den nyssnämnda vid 185° smältande föreningen samt ännu en tredje, som smälte vid 150°; det visade sig sedermera, att den vid 185° smältande föreningen var en mono- och den vid 150° smältande en dinafthydroxamsyra.

Sedan jag på detta sätt lärt känna reaktionens allmänna förlopp, upprepades försöket i något större skala;  $\alpha$ -naftoylklorid sattes långsamt under omskakning till den beräknade mängden hydroxylamin, löst i vatten. Det bör anmärkas, att vid dessa första försök blott så mycket natriumkarbonat användes, som fordrades för att binda den i hydroxylamin-klorhydratet ingående kloren; naftoylkloriden sattes alltså till en neutral hydroxylamin-lösning och ej, såsom Lossen föreskrifver, till en alkalisk. Utbytet blef ganska dåligt, och, som jag trodde, att anledningen härtill kunde ligga deri, att lösningen under reaktionens fortgång blef mer och mer sur:

$$\label{eq:contour} \begin{split} &C_{10}H_7COCl+NH_2OH=C_{10}H_7CONHOH+HCl\\ \text{så tillsattes vid senare försök en tillräcklig mängd natriumkarbonat för att binda äfven naftoylkloridens klor, men utbytet blef det oaktadt ganska ringa. För att underlätta reaktionen, upphettades blandningen lindrigt på vattenbad, men dervid inträdde en så stark sjelfupphettning, att jag måste afkyla med kallt vatten. Det erhallna kristallpulvret torkades, och, som det till$$

öfvervägande del bestod af  $\alpha$ -naftoësyra, sökte jag först aflägsna denna genom digerering med eter, som lätt nog upptog naftoësyran men lemnade hydroxamsyran till största delen olöst. Återstoden från denna behandling löstes i varm alkohol, och vid afsvalning fylldes denna lösning, om den varit tillräckligt koncentrerad, med glänsande blad, som smälte vid 186—187°. Smältningen försiggår under pösning och torde derför åtföljas af kroppens sönderdelning.

- 1)  $0,_{1542}$  gr. gåfvo vid 17° C. och 755,4 m.m.  $9,_7$  c.c. =  $0,_{0114}$  gr. N.
- 2) 0,2295 gr. gåfvo 0,5918  $CO_2 = 0,1614$  C och 0,1109  $H_9O = 0,0123$  H.

Det var alltså en mononafthydroxamsyra; den var obetydligt löslig i eter och benzol äfven vid uppvärmning, lätt löslig deremot i varm alkohol; i kokande vatten var den något ehuru högst obetydligt löslig, och denna lösning antog med jernklorid en mörkt vinröd färg. På grund af sin ringa lösningsförmåga kan vatten ej användas såsom lösningsmedel, utan är alkohol mest lämplig dertill. Den alkoholiska lösningen af α-mononafthydroxamsyra antager alltid en starkt röd färg, något som tyder på en delvis sönderdelning; syrans obeständighet framträder dock i ännu högre grad vid uppvärmning med alkalier eller alkalikarbonat, i det att en sådan lösning genast luktar af α-naftylamin. Vid ett försök att framställa natriumsaltet genom syrans upphettning med sodalösning kristalliserade efter afsvalning långa jemnbreda nålar, som smälte vid 50°, och hvilkas vattenlösning med jernklorid gaf en azurblå fällning, hvilka egenskaper äro utmärkande för α-naftylamin.

För att om möjligt undgå den nämnda sönderdelningen försökte jag nu framställa kaliumsaltet på det sättet, att en alko-

holisk lösning sattes till en varm mättad alkohollösning af hydroxamsyran; efter någon tid var lösningen fylld med fina färglösa nålar, som, att döma af analysen sannolikt utgjorde en blandning af hufvudsakligen kaliumkarbonat och hydroxamsyradt kalium, derjemte luktade lösningen och äfven kristallmassan isynnerhet vid uppvärmning starkt  $\alpha$ -naftylamin. Andra försök gåfvo ej bättre resultat, och det är derför tvifvelaktigt, huruvida  $\alpha$ -mononafthydroxamsyrans salt kunna erhållas i rent tillstånd vare sig ur alkoholisk eller vattenlösning. I båda fallen synes kaliumhydratets inverkan till stor del ske på följande sätt:

$$C_{10}H_7CONHOH + 2KOH = C_{10}H_7NH_2 + K_2CO_3 + H_2O$$
.

Syran löses emellertid i utspädda alkalier vid vanlig temperatur utan grumling, och denna lösning ger med jernklorid den karakteristiska vinröda färgen.

Framställningen af syrans etyleter strandade likaledes på hydroxamsyrans obeständighet vid närvaro af kaliumhydrat. Jodetyl, alkoholiskt kali och hydroxamsyra fingo vid vanlig temperatur inverka på hvarandra i 24 timmar, efter den af Waldstein<sup>1</sup>) för framställning af benzhydroxamsyrans etyleter gifna föreskriften; lösningen filtrerades, afdunstades till torrhet, och återstoden löstes i vatten, hvarefter koldioxid inleddes och lösningen extraherades med eter; eterextraktet visade dock ingen benägenhet att kristallisera utan intorkade till ett rödt harts, som luktade starkt af  $\alpha$ -naftylamin och ej vidare undersöktes.

### $\alpha\alpha$ -Dinafthydroxamsyra.

För att erhålla denna syra löste jag klorvätesyrad hydroxylamin och soda i något vatten och lät  $\alpha$ -naftoylklorid i små portioner indrypa i blandningen; vigtsförhållandena bestämdes dervid af följande schema.

$$\begin{split} 2 N H_{_2} O H \cdot H C I + 4 C_{_{10}} H_{_7} C O C I + 3 N a_{_2} C O_{_3} &= 2 (C_{_{10}} H_{_7} C O)_2 N H O \\ &+ 3 H_{_9} O + 3 C O_{_9} + 6 N a C I. \end{split}$$

Efter hvarje tillsats af naftoylklorid omskakades lösningen grundligt, och så fort sjelfupphettning förmärktes, afkyldes med

<sup>1)</sup> Ann. der Chemie 181, 385.

kallt vatten. Det afskilda kristallpulvret tvättades med vatten och torkades samt digererades med kall eter. Återstoden löstes i varm alkohol, och derur kristalliserade vid afsvalning en blandning af nålar och blad, som smälte omkring 240°; genom upprepade omkristalliseringar ur alkohol sänktes smältpunkten och slutligen erhöllos två skilda produkter nemligen dels blad af smältpunkten 187°, alltså den förut beskrifna  $\alpha$ -mononafthydroxamsyran, dels långa hvita nålar af smältpunkten 150°, som vid analys visade sig vara en dinafthydroxamsyra:

- 1)  $0,_{1772}$  gr. gåfvo vid 15° C. och 770,7 m.m.  $6,_5$  c.c. =  $0,_{0078}$  gr. N.
- 2)  $0,_{1884}$  gr. gåfvo  $0,_{5362}$   $\mathrm{CO_2} = 0,_{1462}$  C och  $0,_{0880}$   $\mathrm{H_{\circ}O} = 0,_{0097}$  H.

Funnet. Ber. f. 
$$(C_{10}H_7CO)_2NHO$$
.

1. 2.  $C - 77,60 77,41$ 
H -  $5,14 4,39$ 
N  $4,40 - 4,10$ .

Föreningen är temligen löslig i eter och benzol och kan derigenom skiljas från mononafthydroxamsyran, ehuru dess skiljande från α-naftoësyran, som vid dess framställning i stor mängd bildas, derigenom försvåras; i alkohol är den också mera löslig än monosyran. Ur benzol kristalliserar syran i tjocka nålar. I kokande vatten löses den helt obetydligt, och lösningen ger ingen märkbar färgning med jernklorid.

Då utbytet vid det här nämnda framställningssättet är mycket ringa och ännu sämre än af mononafthydroxamsyran, är det fördelaktigare och lättare att framställa dihydroxamsyran ur monohydroxamsyran på det sättet, att lika molekyler af denna sistnämnda och  $\alpha$ -naftoylklorid uppvärmas till omkring  $100^{\circ}$ , tills lukten af klorväte nästan försvunnit; den så erhållna produkten är efter en omkristallisering ur alkohol ren dinafthydroxamsyra.

Kaliumsaltet framställdes genom att försätta en varm mättad alkoholisk lösning af syran med alkoholisk kalilut; det var lätt lösligt i alkohol och kristalliserade vid dess afdunstning i långa nålar.

 $0,_{3\,3\,0\,2}$  gr. torkade vid 100° gåfvo $0,_{0\,6\,7\,0}$   $K_{2}SO_{4}=0,_{0\,3\,0\,0\,8}$  K =  $9,_{1\,0}$  %; ber. f.  $(C_{1\,0}H_{7}CO)_{2}NKO$  10,34 %.

Saltet var således ej fullt rent, utan innehöll, att döma af lukten, α-naftylamin. Äfven dihydroxamsyran synes alltså vid inverkan af alkalier undergå en sönderdelning, så att naftylamin dervid frigöres. Då den alkoholiska moderluten från kaliumsaltet försattes med vatten, erhölls en fällning, som löstes i varmt vatten och kristalliserade derur i nålar, hvilka ej blifvit närmare undersökta.

Såsom ofvan nämndes, visade den ursprungligen erhållna produkten af  $\alpha$ -naftoylklorids inverkan på hydroxylamin en högre smältpunkt nemligen omkring 240°; vid ett försök att behandla denna substans, som var mycket lättlöst i alkohol, med varm sprit af 46 vol. %, gaf den såsom en af sönderdelningsprodukterna  $\alpha$ -naftoësyra, men på grund af dess obeständighet vid upprepade omkristalliseringar och svårigheten att afgöra, när den var ren, har jag ej kunnat utröna dess sammansättning.

### $\alpha\alpha$ -Dinaftylurinämne.

1 mol.  $\alpha\alpha$ -dinafthydroxamsyra upphettades med 1 mol. KOH i vattenlösning, hvarvid straxt en förändring inträdde och en i vatten olöslig förening afskildes; under uppvärmningen framträdde en stark lukt af  $\alpha$ -naftylamin, blandad, som det tycktes, med lukt af naftol; vattenlösningen antog en röd färg. För att rena den afskilda föreningen, kokades den först med vatten och sedan med alkohol samt smälte derefter vid 282°, hvilken smältpunkt blef oförändrad efter förnyad utkokning med alkohol; föreningen utgjordes af fina nålar.

 $0,_{1\,2\,7\,4}$ gr. gåfvo $0,_{3\,7\,5\,3}$   $\mathrm{CO_2}=0,_{1\,0\,2\,4}$  C och  $0,_{0\,6\,7\,0}$   $\mathrm{H_2O}$   $0,_{0\,0\,7\,4}$  H.

$$\begin{array}{ccc} & & \text{Funnet.} & & \text{Ber. f. } (C_{10}H_7NH)_2CO. \\ C & & 80,_{3\,7} & & 80,_{7\,6} \\ H & & 5,_{8\,0} & & 5,_{1\,2}. \end{array}$$

Substansen var obetydligt löslig i kokande alkohol och kristalliserade derur i fina nålar. I kokande isättika var den mera löslig, men syntes tillika underga en sönderdelning, enär den vid lösningens afsvalning afskilda produkten bestod dels af nalar dels af okristalliniska flockor. Den var olöslig både i syror och alkalier; vid upphettning med koncentrerad klorvätesyra i tillsmält rör till  $160^{\circ}$  blef den svärtad och löste sig delvis, och ur lösningen afskilde kaliumhydrat en af  $\alpha$ -naftylamin starkt luktande bas.

Enligt ROTERMUND<sup>1</sup>) sönderdelas dibenzhydroxamsyradt kalium af vatten i difenylurinämne, koldioxid och kaliumbenzoat, och man måste derför antaga, att äfven i förevarande fall en liknande sönderdelning skett enligt schemat:

 $2(C_{10}H_{7}CO)_{2}NKO + H_{2}O \!=\! (C_{10}H_{7}NH)_{2}CO + 2C_{10}H_{7}CO_{2}K + CO_{2}.$ 

För att åtminstone få någon föreställning om reaktionens qvantitativa förlopp, utfällde jag naftoësyran ur vattenlösningen och vägde både denna och det med alkohol uttvättade dinaftylurinämnet; af l gr.  $\alpha\alpha$ -dinafthydroxamsyra erhöllos på detta sätt: 0,357 gr.  $\alpha$ -naftoësyra och 0,300 gr. dinaftylurinämne. Enligt förestående sönderdelningsschema borde hafva erhållits 0,504 gr. naftoësyra och 0,457 gr. dinaftylurinämne, det absoluta utbytet var således för ringa, beroende derpå, att sönderdelningen ej varit fullständig; förhållandet mellan naftoësyran och dinaftylurinämnet skulle deremot hafva varit som 0,357:0,323, hvilket rätt väl öfverensstämmer med det funna värdet, om man besinnar, att dinaftylurinämnet, som ej är alldeles olösligt i alkohol blifvit utkokadt dermed två gånger. De erhållna talen synas derför bekräfta riktigheten af den antagna reaktionen.

Med afseende på det erhållna dinaftylurinämnet är det mest antagligt, att det har en *symmetrisk* struktur och alltså är samma förening, som förut blifvit framställd af Delbos<sup>2</sup>,) Zinin<sup>3</sup>) och senast af Pagliani<sup>4</sup>), som uppger dess smältpunkt till 270°.

<sup>1)</sup> Ann. der Chemie 175, 257

<sup>2)</sup> Ann. der Chemie 64, 370.

<sup>3)</sup> Ann. der Chemie 108, 229.

<sup>4)</sup> Berichte d. d. chem. Ges. XII, 385.

Ett dinaftylurinämne, sannolikt identiskt med föregående, erhölls ock vid följande försök. 1 mol. a-mononafthydroxamsyra öfvergöts med något mer än 1 mol.  $\beta$ -naftoylklorid, och blandningen uppvärmdes till  $100^{\circ}$ ; i början var produkten fast, och det såg ut som om reaktionen skulle gifva en dihydroxamsyra, men som lukten af klorväte ännu var ganska stark, fortsattes upphettningen, hvarvid blandningen blef alldeles flytande, hvilket häntydde på en mera djupgående vexelverkan mellan de båda ämnena. Efterhand blef produkten ater mera fast, och, då klorväteutvecklingen nästan upphört, kokades den med alkohol, hvarvid det mesta lätt löstes, under det att ett hvitt pulver, som bestod af små fina nålar, blef olöst. Efter tvättning med alkohol smälte dessa nålar vid  $275^{\circ}$ ; de voro indifferenta mot alkalier och syror samt ytterst svårlösliga i alkohol.

 $0,_{1194}$  gr. gåfvo vid 17° C. och 769,1 m.m. 8,9 c.c. =  $0,_{01065}$  gr. N.

Funnet. Ber. f.  $(C_{10}H_7NH)_2CO$ . N 8,92 8,69.

Det ringa materialet medgaf ej en närmare undersökning, men det kan dock knappt betviflas, att föreningen var ett dinaftylurinämne och samma som det förut beskrifna, ty utseende och egenskaper voro lika, ehuru smältpunkten var något lägre, hvilket dock torde hafva berott derpå, att substansen ej utkokades så väl med alkohol.

Det är naturligen ej lätt att förklara uppkomsten af en sadan förening i förevarande fall, isynnerhet som vid  $\alpha$ -naftoylklorids inverkan pa  $\alpha$ -mononafthydroxamsyra blott erhölls dinafthydroxamsyra och ej ett spår dinaftylurinämne, ehuru de båda försöken utfördes under alldeles samma förhållanden och vid samma värmegrad. Om det derför också synes antagligt, att  $\beta$ -naftoylklorid spelar en särskild roll vid reaktionen, torde det dock med afseende pa resultatet vara enklast att föreställa sig, det dinaftylurinämnet är en sönderdelningsprodukt af redan bildad  $\alpha\beta$ -dinafthydroxamsyra, hvilken i öfverensstämmelse med benzanishydroxamsyran bör hafva sammansättningen  $\alpha C_{10}H_7 CONHO\beta C_{10}H_7 CO$  och

derför vid sönderdelning bör gifva upphof till ett  $\alpha\alpha$ -dinaftylurinämne, enär, enligt hvad Lossen<sup>1</sup>) funnit, den ur anisylklorid och benzhydroxamsyra framställa benzanishydroxamsyran ger difenylurinämne. Huru nu reaktionen än förlupit, skulle man kunna återgifva slutresultatet genom schemat

$$2C_{_{10}}H_{_{7}}CONHOH = (C_{_{10}}H_{_{7}}NH)_{_{2}}CO + CO_{_{2}} + H_{_{2}}O\,.$$

Utbytet af dinaftylurinämne var obetydligt; vid ett försök utgjorde dinaftylurinämnet omkring 10 % af monohydroxamsyrans vigt, vid ett annat, som i öfrigt gaf alldeles samma resultat, var utbytet något större. Förutom dinaftylurinämne måste derför äfven andra produkter hafva bildats, och det har lyckats mig att erhålla åtminstone en af dessa i för rening och analys tillräcklig mängd.

### Naftoyl-naftalid.

Den alkoholiska moderluten från föregående förening antog vid afdunstning ett oljlikt utseende och stelnade så småningom till en seg kristallmassa. Denna pressades och löstes i alkohol, hvarur två slags kristaller sedermera afsatte sig, dels fina tillspetsade nålar, dels hårda, tunna langsträckta prismer; på mekanisk väg skildes dessa kristaller, så godt sig göra lät. De fina nålarne erhöllos redan derigenom i tillräckligt rent tillstånd; deras smältpunkt låg vid 160°. De hårda prismatiska kristallerna omkristalliserades deremot ur alkohol och smälte derefter äfven de vid 160°. I alkohol voro båda föreningarne lika lösliga.

Det material, som kunde användas till analys, var väl knappt.

- 1)  $0,_{0836}$  gr. af nålarne gåfvo  $0,_{2592}$   $\mathrm{CO_2}=0,_{0707}$  C. och  $0,_{0446}$   $\mathrm{H_2O}=0,_{0049}$  H.
- 2)  $0,_{1148}$  gr. af de prismatiska kristallerna gåfvo:  $0,_{3570}$   $CO_2=0,_{0974}$  C och  $0,_{0634}$   $H_2O=0,_{0070}$  H.

<sup>1)</sup> Ann. der Chemie 175, 288.

Den funna kolhalten för båda föreningarne stämmer särdeles väl med formeln för naftoyl-naftalid, och uppkomsten af en dylik förening innebär ingen öfverraskning, då, såsom af mina försök tydligt framgår,  $\alpha$ -mononafthydroxamsyran har stor benägenhet för en sådan inre omlagring, att naftylamin eller derivat deraf uppstå och koldioxid frigöres. Om, såsom jag förut antagit, vid  $\beta$ -naftoylklorids inverkan på  $\alpha$ -mononafthydroxamsyra i första hand en dihydroxamsyra af formen  $\alpha C_{10}H_7$ CONHO $\beta C_{10}H_7$ CO bildats, är det väl tänkbart, att denna delvis kunnat sönderdelas enligt schemat:

 $\alpha C_{10} H_7 CONHO \beta C_{10} H_7 CO = \alpha C_{10} H_7 NH \beta C_{10} H_7 CO + CO_2$ 

Enligt Lossen<sup>1</sup>) ger benzanishydroxamsyra vid upphettning bland annat äfven anisylanilid, hvilket är ett stöd för den nämnda uppfattningen.

Det egendomliga vid här ifrågavarande försök är, att två isomera naftoyl-naftalider erhållits, hvilka väl till utseendet äro tydligt skilda men hafva samma smältpunkt.

### $\beta$ -Mononafthydroxamsyra.

För att erhålla denna syra, gick jag tillväga på samma sätt, som blifvit angifvet för  $\alpha$ -syran. Återstoden efter uttvättning med eter löstes i varm alkohol; vid afsvalning kristalliserade derur fina nålar af smtp. 172°, hvilka voro  $\beta\beta$  dinafthydroxamsyra. I moderluten var monohydroxamsyran löst, och det var ej lätt att afskilja den i rent tillstånd derur, emedan vid lösningens afdunstning och kristallisation ständigt en blandning af mono- och dihydroxamsyra afskildes, och detta ehuru de rena syrornas löslighet i alkohol är ganska olika. Slutligen måste jag försöka att mekaniskt skilja dem åt; om nemligen lösningen kristalliserade langsamt och ej innehöll för mycket dihydroxamsyra, afsatte sig monohydroxamsyran i hårda aggregat, hvilka något så när kunde skiljas från nålarne och sedan renades genom omkristallisering. Den rena syran kristalliserade i mycket hårda vartformiga aggregat af sma qvadratiska blad, som

<sup>1)</sup> Ann. der Chemie 175, 288.

öfversigt af k. vetensk.-akad. förhandlingar 1887, N:o 5. 325

smälte vid 168°. Kristallgruppernas hardhet och vartform synes vara karakteristisk för denna syra, men den framträder ej, förrän syran blifvit temligen ren.

- 1)  $0,_{1803}$  gr. gåfvo vid  $16^{\circ}$  C. och  $756,_{6}$  m.m.  $11,_{6}$  c.c. =  $0,_{01369}$  gr. N.
- 2)  $0,_{1837}$  gr. gåfvo  $0,_{4760}$  CO $_2=0,_{1298}$  C och  $0,_{0932}$  H $_{\circ}O=0,_{0103}$  H.

	F	unnet.	Ber. f. C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> CONHOH
	1	2	
$\mathbf{C}$		70,65	70,58
$\mathbf{H}$		5,60	4,81
N	$7,_{59}$		7,48

Syran är föga löslig i eter och benzol, lättlöslig deremot i alkohol isynnerhet vid uppvärmning, i kokande vatten är den något litet löslig, och denna lösning antar med jernklorid en vinröd färg, som snart bleknar.

Kaliumsaltet erhölls, då alkoholisk kalilut sattes till en varm koncentrerad alkohollösning af syran, och utföll ur den ännu varma lösningen såsom en af små nålar eller blad bestående kristallmassa.

0,3363 gr. torkade vid 100°, gåfv<br/>o $0,_{1345}$   $\rm K_2SO_4=0,_{0603}$  K = 1793 %; ber. f. C $_{10}\rm H_7CONHOK$  17,37 % K.

Saltets vattenlösning ger med jernklorid ingen fällning utan blott en mörkt vinröd färgning, hvilken bibehåller sig oförändrad, ferrosulfat åter framkallar en rostbrun fällning. Af alkalier i vattenlösning upptages syran, och lösningen undergår ingen märkbar förändring ens vid lindrig upphettning; med klorvätesyra utfälles hydroxamsyran oförändrad derur.

### $\beta\beta$ -Dinafthydroxamsyra.

Vid  $\beta$ -monohydroxamsyrans framställning erhölls också, såsom ofvan nämndes, dihydroxamsyra, och, sedan reaktionsprodukten genom tvättning med eter befriats från den i stor mängd bildade  $\beta$ -naftoësyran, var det lätt att afskilja hufvudmassan af dihydroxamsyran, i det att den är temligen svårlöslig i alkohol och derför till större delen utkristalliserar redan vid den varma mättade lösningens afsvalning. Efter förnyad utkokning med något alkohol erhölls föreningen i fina färglösa nålar, som smälte vid 171°.

- 1)  $0,_{1770}$  gr. gåfvo vid 15° C. och 757,3 m.m.  $6,_4$  c.c. =  $0,_{00759}$  gr. N.
- 2)  $0,_{1973}$  gr. gåfvo  $0,_{5574}$   $CO_2 = 0,_{1520}$  C och  $0,_{0864}$   $H_{\circ}O = 0,_{0096}$  H.

	Funnet		Ber. f. (C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> CO) <sub>2</sub> NHO			
	1	2				
$\mathbb{C}$	_	77,04	77,41			
$\mathbf{H}$	_	4,86	$4,_{39}$			
$\mathbf{N}$	$4,_{29}$	_	4,10			

Syran löses mycket lättare i eter och benzol än  $\beta$ -mononafthydroxamsyran, och isynnerhet tyckes benzol vara ett lämpligt medel att skilja de båda syrorna; i kokande vatten är den knappt löslig. Då syran smält, började den utveckla gaser, och smältpunkten på den åter stelnade massan låg omkring 215°.

Kaliumsaltet, erhållet genom att blanda alkoholiska lösningar af kaliumhydrat och dihydroxamsyra, kristalliserade i glänsande fjäll, som voro svårlösliga i alkohol.

 $0,_{3\,7\,0\,7}$ gr., torkade vid 90°—100°, gåfv<br/>o $0,_{0\,8\,4\,7}$   $\rm K_2SO_4=0,_{0\,3\,8\,0}$  K =  $10,_{2\,6}$  %; ber. för<br/>  $\rm (C_{10}H_7CO)_2NKO$  10,34% K.

### $\beta\beta$ -Dinaftylurinämne.

Ofvanstående kaliumsalt undergick vid behandling med vatten ingen märkbar förändring och syntes ej heller lösas deri, men en sönderdelning inträdde dock och denna påskyndades genom upphettning. Härvid erhölls ett i vatten olösligt pulver, som flere gånger utkokades med alkohol och derefter smälte vid 291°. Föreningen visade sig under mikroskopet bestå af fina nålar.

1)  $0,_{1268}$  gr. gåfvo vid  $14,_4$ ° C. och  $751,_4$  m,m.  $9,_7$  c.c. =  $0,_{01145}$  gr. N.

ÖFVERSIGT AF K. VETENSK.-AKAD. FÖRHANDLINGAR 1887, N:o 5. 327

2) 0,1385 gr. gåfv<br/>o $0,_{4\,0\,6\,8}$   $\rm CO_2=0,_{1\,1\,0\,9}$ C och 0,0748 <br/>  $\rm H_2O=0,_{0\,0\,8\,3}$  H.

Funnet		net	Ber. f. (C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> NH) <sub>2</sub> CO
	1	2	
$\mathbf{C}$	_	$80,_{10}$	80,76
$\mathbf{H}$	_	5,99	$5,_{12}$
$\mathbf{N}$	$9,_{02}$		8,69

Föreningen var mycket svårlöst i alkohol, i kokande isättika löstes den något, ehuru obetydligt, mera och kristalliserade vid afsvalning i fina nålar.

Den från dinaftylurinämnet affiltrerade vattenlösningen innehöll kalium- $\beta$ -naftoat, enär den genom klorvätesyra derur utfällda syran efter torkning sublimerade i hvita nålar, som smälte vid  $180^{\circ}$ .

Det erhållna dinaftylurinämnet, som, såvidt jag kunnat finna, ej förut blifvit framstäldt, har likasom det på analogt sätt bildade  $\alpha\alpha$ -derivatet en symmetrisk struktur.

### $\beta\alpha$ -Dinafthydroxamsyra.

Lika molekyler  $\beta$ -mononafthydroxamsyra och  $\alpha$ -naftoylklorid upphettades tillsammans till 100°, tills lukten af klorväte försvunnit; den erhållna produkten löstes i varm alkohol och kristalliserade vid afsvalning i färglösa nålar, som smälte vid 160°. Föreningen var temligen svårlöslig i alkohol.

- 1)  $0,_{1904}$  gr. gåfvo vid  $14,_2$ ° C. och  $759,_6$  m.m.  $6,_7$  c.c. =  $0,_{00799}$  gr. N.
- 2) 0,1925 gr. gåfvo 0,5460 CO $_2=0,\!_{1489}$ C och 0,0866  $\rm H_2O=0,\!_{0096}$  H.

Funnet Ber. f. 
$$(C_{10}H_7CO)_2NHO$$
1 2
C — 77,35 77,41
H — 4,98 4,39
N 4,20 — 4,10

Vid ofvanstående försök tycktes  $\beta\alpha$ -dihydroxamsyra, som har sammansättningen  $\beta C_{10}H_7 CONHO \cdot \alpha C_{10}H_7 CO$ , vara den Öfvers. af K. Vet.-Akad. Förh. 1887. Årg. 44. N:o 5.

enda reaktionsprodukten, hvilken vid den använda temperaturen ej vidare undergick någon förändring; förhållandet var således här ett helt annat än vid  $\beta$ -naftoylklorids inverkan på  $\alpha$ -mononafthydroxamsyra, såsom förut sid. 320 blifvit visadt.

Försöket att på vanligt sätt framställa syrans kaliumsalt ur dess alkoholiska lösning gaf ej det väntade resultatet; snarare tycktes en sönderdelning ega rum, ehuru  $\alpha$ -naftylamin ej frigjordes dervid.

Af de gjorda försöken framgår såsom ett allmänt resultat, att den rörlighet hos atomerna eller benägenhet för inre omlagring och sönderdelning, som utmärker alla hydroxamsyror, i ovanlig grad tillkommer  $\alpha$ -nafthydroxamsyrorna, i det att gruppen — CONHOH af den obetydligaste anledning omsättes till — NH $_2$  + CO $_2$ ;  $\beta$ -nafthydroxamsyrorna deremot äro vida beständigare.

Öfversigt af Kongl. Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar 1887. N:o 5. Stockholm.

## Om några Zirkoniumföreningars kristallform.

#### Af MATS WEIBULL.

[Meddeladt den 11 Maj 1887 genom A. E. NORDENSKIÖLD.]

### Zirkonylklorid.

ZrOCl<sub>2</sub> + 8 aq.

Kristallsystem: kvadratiskt.

a:c=1:0,31816.

Vid afdunstning af en lösning, som innehåller zirkonjord och klorvätesyra bildas som bekant detta salt i form af prismatiska sidenglänsande nålar. Jag har på annat ställe (Lunds Univ. Årsskrift 1883) utförligt redogjort för dess sammansättning och några dess vigtigare reaktioner. Jag är nu i tillfälle att komplettera dessa uppgifter med en bestämning af saltets kristallografiska egenskaper.

Att framställa mätbara kristaller af zirkonylklorid är förenadt med stora vanskligheter. Som saltet är synnerligen lättlösligt i vatten men svårlösligare i saltsyra, måste lösningen vara starkt sur; afdunstningen får ej ske utan vidare i öppen skål vid vanlig temperatur, ty då bildas en öfvermättad lösning som af yttre anledning på en gång afskiljer fina kristallnålar. För att erhålla goda kristaller har jag, då lösningen visat sig vara nära mättad, tillsatt ett tiotal kristallnålar från en föregående kristallisation. Den första tillsatsen har då vanligen inom ett par dagar varit fullständigt löst, vid en andra eller möjligen vid en tredje tillsats bli kristallerna qvar och börja snart växa. För att tillväxten må ske ytterst långsamt och inga nya individer genom

för häftig afdunstning må uppstå, är kärlet alltjämt betäckt med en glaskupa eller bägare. Har temperaturen varit någorlunda konstant äro de inlagda kristallerna efter 3 à 4 veckor ofta af ända till 1 kv.-mm. genomskärning. Då emellertid ett magma af fina nålar utfaller några timmar efter sedan man upprört vätskan, och då de urplockade kristallerna hålla sig glänsande endast en kortare tid, måste undersökningen ske raskt.

Vid trenne gånger upprepade försök har jag på detta sätt varit i tillfälle att undersöka ett tiotal individer, af dessa ha emellertid endast 5 lemnat brukbara resultat.



Fig. 1.

De uppträdande ytorna äro: tvänne prismor p (100) och m (110) samt pyramiden o (111), som svarar mot det sistnämda prismat.

Genom paralellförväxning af små individer längs c-axeln äro prismorna vid kombinationskanterna ojämna och mätningarne i deras zon mindre goda; pyramiderna ha därimot lemnat goda bilder. Här nedan anföras de gränser inom hvilka de mätningar som jag kunnat beteckna som goda variera (D) samt medeltalen (M) jämte antalet sådana mätningar (A).

Tydliga genomgångar efter p (100).

	D *	М.	A	Beräknadt
p:p (100:010)	89° 4′—91° 5′		_	90°
m:p (110:100)	42°—47° 30′		_	45°
o: o (111: 111)	48° 23′ – 48° 32′	48° 27′ *	3	
o:o (111:111)	33° 46′—33° 56′	33° 51′	3	33° 44′
o:m (111:110)	65° 42′—65° 50′.	$65^{\circ}47'$	3	$65^{\circ}46^{1}\!/_{2}{}'$
o:p (111:100)	72° 40′	72° 40′	1	73° 8′

Kristallerna äro optiskt enaxliga; dubbelbrytningen är positiv.

öfversigt af K. vetensk.-akad. förhandlingar 1887, N:o 5. 331

Då ifrågavarande salt är ytterst lätt att i mikroskopiska kristaller framställa, kan det tjäna som medel för påvisandet af zirkonjord: då saltsyrelösningen afdunstar bilda sig nemligen stjernformigt grupperade nålar efter p (100) afstympåde af o (111); på många individer uppträda blott de motsatta pyramiderna (t. ex. 111 och  $\bar{1}\bar{1}1$ ).

### Zirkonylbromid.

 $ZrOBr_2 + 8$  aq.

Kristallsystem: kvadratiskt.

Att sammansättningen på den kristalliserade bromiden är den ofvan angifna har jag på förut omnämda ställe visat. Mätbara kristaller af zirkonylbromiden har jag därimot ej lyckats framställa; emellertid har jag öfvertygat mig om att de äro liksom kloriden optiskt enaxliga samt med denna isomorfa.

### Zirkoniumsulfat.

 $\operatorname{Zr}(O_2SO_2)_4 + 4$  aq.

Kristallsystem: rombiskt.

a:b:c=0,6326:1:1,3350.

Analyser af nämda salt har jag meddelat i förut nämda uppsats.¹) Kristallerna bildas endast i starkt sura lösningar; i vatten eller ringa mängd syra erhålles klot- eller linsformiga gyttringar, som synas vara amorfa. Får emellertid en sur lösning af sulfatet långsamt koncentreras öfver svafvelsyra afsätter sig en hård skorpa af ofvanstående sammansättning. Kristallisationen sker till följd af vätskans viscositet på ett stort antal punkter samtidigt, hvilket ej kan förhindras. Då kristallbildningen gått lagom långt kan en och annan ytterst liten, sexsidig tafla utplockas. Det allra mesta utgöres emellertid af icke individualiserade massor, ur hvilka delar af kristallblad helt oregelbundet utsticka.

Den yta efter hvilken kristallerna äro tafvelformiga, basplanet c (001), är på öfversidan rå och ojämn, på den undre

<sup>1)</sup> Der omnämnas kristallerna oriktigt såsom hexagonala.

har den kärlets form; dessutom uppträda: pyramiden o (111) och brachyplanparet b (010). Ljusreflexorna på dessa senare ytor äro skarpa och så goda som man på så ytterligt smala ytor kan vänta; på basplanet äro de af ofvan nämda skäl ej användbara. Endast å tvänne kristaller har jag kunnat göra fullständiga mätningar; af dessa anföras här nedan endast sådana där jag erhållit tydliga reflexor.

Beteckningen är som vid föregående salt.



Vinkeltabell.

	D	M	A	Beräknadt	
-	103° 13′ – 103° 31′	103° 21′ *	6		
o: o (111:111)	43° 28′—43° 47′	43° 39′ *	3		
$o: o \ (111:1\bar{1}1) \dots$	59° 8′—59° 30′	$59^{\circ}19'$	2	59° 31′	
o:b (111:010)	60° 13′—60° 25°	$60^{\circ}21^{1/2}$	4	60° 141/2′	

Det optiska axelplanet sammanfaller med basplanet c (001); till följd häraf synes på denna yta hvarken axelbilder eller hyperbler. En svängningsriktning är i öfverensstämmelse med den geometriska bygnaden, parallel med kanten mot b (010).

Öfversigt af Kongl. Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar 1887. N:o 5. Stockholm.

Om en grupp af differentialequationer, hvilkas solution medför s. k. små divisorer.

#### Af KARL BOHLIN.

[Meddeladt den 11 Maj 1887 genom H. GYLDÉN.]

Den förnämsta svårighet, med hvilken lösningen af störingsteoriens problem är förknippad, är att söka i de under integrationsprocessens lopp vid hvarje särskild approximation uppträdande små divisorerna. Typen för de i fråga varande differentialeqvationerna kan anses representerad genom följande likhet

$$\frac{d^2\zeta}{dt^2} = \sum A_{i,j} \operatorname{Sin}\left[(in - jn')t + B_{i,j}\right],\tag{1}$$

i hvilken t betecknar tiden,  $\zeta$  den beroende variabeln. Qvantiteterna  $A_{i,j}$  äro små qvantiteter af den störande massans ordning, hvilka, ordnade efter växande indices i,j, bilda en konvergent serie,  $B_{i,j}$  äro vissa vinkelkonstanter, n och n' slutligen tvenne, liksom de föregående, af integrationskonstanterna beroende konstanta tal — de s. k. medelrörelserna. Vid den i högra membrum antydda summationen skola i och j antaga alla hela, positiva och negativa talvärden. Af (1) erhålles, i det med  $n_0$  betecknas en integrationskonstant, följande integral

$$\frac{d\zeta}{at} = n_0 - \sum_{in - jn'} \frac{A_{i,j}}{in - jn'} \cos\left[(in - jn')t + B_{i,j}\right]. \quad (2)$$

Hvilka värden än n och n' hafva, är det tydligen alltid möjligt att finna sådana kombinationer af hela tal i och j att de motsvarande divisorerna

$$in - jn'$$

blifva hur små som helst. Frågan om, hvilket inflytande denna omständighet utöfvar med afseende på konvergensen af serien (2), har för någon tid sedan blifvit framstäld och underkastad en utredning 1), af hvilken framgår, att såvidt serien

$$\sum A_{i,j}$$

kan anses konvergera såsom en potensserie, den motsvarande serien

$$\sum \frac{A_{i,j}}{in - jn'} \tag{3}$$

äfven med bestämdhet konvergerar, om förhållandet

$$\mu = \frac{n'}{n}$$

är ett algebraiskt tal, d. v. s. ett tal, som kan anses såsom rot till en irreduktibel algebraisk equation

$$0 = \mu^{s} + G_{1}\mu^{s-1} + \ldots + G_{s}$$

hvars koëfficienter G äro hela tal. Men det är å andra sidan äfven möjligt att visa, att, för vissa transcendenta värden af  $\mu$ , serien (3) divergerar och detta på ett sådant sätt, att

$$\lim \frac{A_{i,j}}{in - jn'} = \infty \,,$$

då de hela talen i och j på ett visst sätt tänkas obegränsadt växa. Värden på  $\mu$  af denna art kunna till godtyckligt antal angifvas inom hvarje område för  $\mu$  huru litet som helst. första påseendet synas därföre de serier, som vid hvarje approximation inom störingsproblemet framkomma, vara oanvändbara. Att emellertid en sådan åsigt är förhastad, inser man af den omständighet, som af prof. Gyldén nyligen blifvit påpekad2), nemligen att värdet af  $\mu$  icke kan anses godtyckligt, enär det i

<sup>1)</sup> Bemerkungen zur Theorie der allgemeinen Störungen von Prof. H. BRUNS. Astronomische Nachrichten, Band 109, N:o 2606.

<sup>2)</sup> Untersuchungen über die Convergenz der Reihen, welche zur Darstellung der Coordinaten der Planeten angewendet werden. Acta Mathematica 9, sid. 185.

ÖFVERSIGT AF K. VETENSK.-AKAD. FÖRHANDLINGAR 1887, N:o 5. 335

sjelfva verket är att bestämma ur den relation, i hvilken en af integralerna öfvergår för t=0. Till nämda afhandling hänvisas äfven för kännedomen af de metoder, till hvilka det närmare utförandet af denna tanke fört med afseende på störingsproblemet.

I nedanstående rader vilja vi betrakta en differentialeqvation af enklare art, men som inrymmer svårigheten af små divisorer. Vi skola söka visa, huru denna svårighet kan upphäfvas, äfven för den händelse, att de i fråga varande divisorerna icke äro beroende af integrationskonstanterna, utan omedelbart gifna, samt huruledes, oaktadt koëfficienternas divergens, lösningar kunna existera, hvilka representera funktionens förloppicke blott inom ändliga gränser af variabeln, utan för hvilka värden af densamma som helst, hvarjemte det skall framgå, att möjligheten för lösningar af oskillerande natur växer, i samma mon divergensen af de i fråga varande koëfficienterna är stor.

Vi uppställa följande differentialeqvation

$$\frac{d^2\zeta}{dt^2} = \sum A_n \sin \alpha_n \zeta. \tag{4}$$

Summationen tänkes här likasom öfverallt i det följande utsträckt från n=1 till  $n=\infty$ . I ofvanstående likhet antagas såväl konstanterna  $A_n$ , som konstanterna  $\alpha_n$  bilda konvergenta serier, så att

$$\lim A_n = 0, \quad \lim \alpha_n = 0, \tag{5}$$

under det vi tills vidare lemna derhän, huruvida

$$\lim \frac{A_n}{\alpha_n}$$

har till värde noll, oändligheten eller ett ändligt tal. Vi inskränka oss dessutom till reela värden af  $\zeta$  och t. Af (4) erhålles nu omedelbart

$$\frac{1}{2} \left( \frac{d\zeta}{dt} \right)^2 = \text{konst.} - \sum \frac{A_n}{\alpha_n} \cos \alpha_n \zeta. \tag{6}$$

— en integral, som gäller så länge

$$\sum \frac{A_n}{\alpha_n} \tag{7}$$

konvergerar, men upphör att ega betydelse, så snart samma serie är divergent. Antaga vi emellertid, att  $\frac{d\zeta}{dt}$  och  $\zeta$  för t=0 hafva värdena  $\nu$  och c resp. och subtraheras den med afseende härpå ur (6) härflytande relationen från nämda likhet, så erhålles

$$\frac{1}{2} \left( \frac{d\zeta}{dt} \right)^2 = \frac{1}{2} \nu^2 - \sum_{\alpha_n} \frac{A_n}{\alpha_n} \left( \cos \alpha_n \zeta - \cos \alpha_n c \right), \tag{9}$$

hvilken likhet, liksom (6), formelt är en integral till (4). För enkelhets skull skrifva vi densamma genom införande af beteckningen

$$f(\zeta) = \sum \frac{A_n}{\alpha_n} \left( \cos \alpha_n \zeta - \cos \alpha_n c \right) \tag{9}$$

under formen

$$\frac{1}{2} \left( \frac{d\zeta}{dt} \right)^2 = \frac{1}{2} \nu^2 - f(\zeta) . \tag{10}$$

Det inses nu lätt, att  $f(\zeta)$  är en inom hvarje ändligt område af  $\zeta$  likformigt konvergent serie, oafsedt huruvida serien (7) konvergerar eller icke. Ty man kan skrifva

$$f(\zeta) = 2\sum A_n \operatorname{Sin}\left(\alpha_n \frac{\zeta + c}{2}\right). \frac{\operatorname{Sin}\left(\alpha_n \frac{\zeta - c}{2}\right)}{\alpha_n}$$

och här är alltid uttrycket

$$\left| \frac{\sin\left(\alpha_n \frac{\zeta - c}{2}\right)}{\alpha_n} \right| \leq \left| \frac{\zeta - c}{2} \right|.$$

Man inser vidare, att man kan välja ett så stort tal  $n_0$  att

$$\left| rac{\zeta - c}{2} 
ight| \sum_{n_0}^{\infty} |A_n|$$

blir hur liten som helst, så länge  $\zeta$  befinner sig mellan tvenne gifna ändliga gränser. Under alla omständigheter utgör således (10) en första integral till (4).

Om likheten

ÖFVERSIGT AF K. VETENSK.-AKAD. FÖRHANDLINGAR 1887, N:o 5. 337

$$\frac{1}{2}\nu^2 - f(\zeta) = 0 \tag{11}$$

har tvenne reela rötter  $\zeta_0$  och  $\zeta_1$  och uttrycket

$$\frac{1}{2}v^2 - f(\zeta)$$

mellan de samma är positivt samt om begynnelsevärdet af  $\zeta$  faller mellan dessa båda gränser, så måste  $\zeta$  ständigt förblifva mellan dessa gränser. Ty i motsatt fall skulle

$$\frac{1}{2} \left( \frac{d\zeta}{dt} \right)^2$$

antaga negativa värden, hvilket är omöjligt, såvidt endast reela värden af variablerna i fråga komma. För riktigheten af ofvanstående slutsats är det dock nödigt att utesluta det undantagsfall, som innebär att likheten

$$\frac{\partial f(\zeta)}{\partial \zeta} = 0$$

är uppfyld samtidigt med (11), eller det fall då den senare likheten skulle hafva lika rötter. Sedan det altså blifvit faststäldt, att  $\zeta$  måste oscillera mellan  $\zeta_0$  och  $\zeta_1$ , är det lätt att medels införande af substitutionen

$$\zeta = \frac{\zeta_0 + \zeta_1}{2} + \frac{\zeta_0 - \zeta_1}{2} \operatorname{Sin} \varphi$$

öfvertyga sig, att  $\zeta$  måste vara en periodisk funktion af t. Vi hänvisa för detta ändamål till en afhandling af WEIERSTRASS<sup>1</sup>), hvilken vi i en föregående uppsats haft tillfälle att använda på ett liknande fall<sup>2</sup>). Så snart man vet, att  $\zeta$  är en periodisk funktion af t, återstår blott den tekniska uppgiften att beräkna koëfficienterna till den motsvarande periodiska serien. — Vi kunna beteckna det ofvannämda fallet af en rent periodisk lösning såsom libration, emedan det är analogt med det fall inom störingsproblemet, som erhållit detta namn<sup>3</sup>).

<sup>1)</sup> Über eine Gattung reel periodischer Functionen. Monatsbericht der Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Februar 1866.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Über die Bedeutung des Princips der lebendigen Kraft. Acta Mathematica 10:2.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>) GYLDÉN, Untersuchungen über die Convergenz der Reihen etc. Acta Mathematica, 9, sid. 185.

Inträdandet af nämda fall eller af den omständigheten att likheten (11) eger två reela rötter är nu möjligt, oafsedt huruvida serien (7) konvergerar eller icke. Men det är lätt att se, att sannolikheten för tillvaron af en dylik lösning är större om serien (7) divergerar och att man i sjelfva verket kan tänka sig en så stark divergens af densamma att libration måste uppträda. För att enklast antyda detta, förutsätta vi ett fall, i hvilket funktionen  $f(\zeta)$  i stället för genom (9) vore bestämd af relationen

$$f(\zeta) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{A_n}{\alpha_n} \sin \alpha_n \zeta$$

Vi kunna nu antaga att qvantiteterna  $\alpha_n$  och  $A_n$  från en viss index  $n_0$  konvergera mot värdet noll på sådant sätt, att vi med ett fel, som är mindre än en viss konstant qvantitet  $\sigma$  kunna representera funktionen  $f(\zeta)$  med ett ändligt uttryck af formen

$$\sum_{1}^{n_0} \frac{A_n}{\alpha_n} \sin \alpha_n \zeta,$$

så länge  $\zeta$  icke öfverskrider en viss gräns  $\zeta_{n_0}$ , hvilken kan tänkas så stor att

$$\frac{1}{\alpha_{n_0}}\frac{\pi}{2} < \zeta_{n_0}.$$

Föreställa vi oss vidare quantiteterna  $\alpha_1 \ldots \alpha_{n_0}$  så beskaffade, att

$$\left|\frac{A_{n_0}}{\alpha_{n_0}}\right| > \sum_{1}^{n_0-1} \left|\frac{A_n}{\alpha_n}\right| + \frac{1}{2}\nu^2 + |\sigma|,$$

så är tydligt, att om substitutionen

$$\zeta = \frac{1}{\alpha_{n_0}} \frac{\pi}{2}$$

ger åt

$$\frac{1}{2}\nu^2 - f(\zeta)$$

t. ex. ett positivt värde, samma funktion måste blifva negativ för

$$\zeta = -\frac{1}{\alpha_{n_0}} \frac{\pi}{2}$$

öfversigt af k. vetensk.-akad. förhandlingar 1887, N:o 5. 339

— att följaktligen denna funktion mellan gränserna  $-\frac{1}{\alpha_{n_0}}\frac{\pi}{2}$  och  $+\frac{1}{\alpha_{n_0}}\frac{\pi}{2}$  måste hafva en rot,  $\zeta_0$ . På liknande sätt öfvertygar man sig, att qvantiteterna  $\alpha_n$  och  $A_n$  kunna tänkas så beskaffade att det existerar ännu en rot,  $\zeta_1$  till likheten (11). I sådan händelse erhålla vi alltså, de små divisorerna oaktadt, hvad vi skulle kunna kalla en stabil lösning till differentialeqvationen. En dylik betraktelse kan anställas för det fall, att  $f(\zeta)$  vore bestämd genom ekv. (9).

Antaga vi nu att likheten

$$\frac{1}{2}v^2 - f(\zeta) - 0$$

icke besitter någon reel rot samt att för alla värden af  $\zeta$ 

$$|f(\zeta)| < \frac{1}{2}r^2$$

- ett fall som åtminstone inträffar, om

$$\left| \sum \left| \frac{A_n}{\alpha_n} \right| < \frac{1}{2} \nu^2$$

- så kunna vi, sedan eqv. (10) skrifvits under formen

$$dt = \frac{d\zeta}{\sqrt{r^2 - 2f(\zeta)}},$$

utveckla högra membrum efter potenserna af  $f(\zeta)$ .

Integrera vi därefter, så erhålles

$$t = \sum_{i=0}^{\infty} \varphi_i, \tag{12}$$

om vi beteckna

$$\varphi_i = \frac{k_i}{\nu^{2i+1}} \int_{\zeta}^{\zeta} (f(\zeta))^i d\zeta$$

samt

$$k_i = 2^i \cdot \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \dots 2i - 1}{2 \cdot 4 \cdot 6 \dots 2i};$$

och man inser genast att serien (12) konvergerar. Det återstår

således blott att visa att hvar och en af qvantiteterna  $\varphi_i$  kan utvecklas i konvergent serie. Detta har icke heller någon svårighet. Ty hvarje potens af  $f(\zeta)$  kan utföras i en serie,

$$(f(\zeta))^i = \sum P_{n_1...n_i}^{(i)},$$

hvarest termerna är<br/>oi-lediga produkter af formen

$$P_{n_1 \ldots n_i}^{(i)} = rac{A_{n_1}}{\alpha_{n_i}} (\operatorname{Cos} \, \alpha_{n_1} \zeta - \operatorname{Cos} \, \alpha_{n_1} c) \ldots rac{A_{n_i}}{\alpha_{n_i}} (\operatorname{Cos} \, \alpha_{n_i} \zeta - \operatorname{Cos} \, \alpha_{n_i} c) \,,$$

och denna serie, ordnad efter växande indices  $n_1 \dots n_i$ , konvergeras likformigt inom hvarje ändligt område af  $\zeta$ . Vi kunna därföre sätta

$$\int_{c}^{\zeta} (f(\zeta))^{i} = \sum \int_{c}^{\zeta} P_{n_{1} \dots n_{i}}^{(i)} d\zeta.$$

Utföras integrationerna, så inses att  $\varphi_i$  kan bringas på formen

$$\varphi_{i} = \sum \left[ p_{n_{1} \dots n_{i}}^{(i)}(\zeta) - p_{n_{1} \dots n_{i}}^{(i)}(c) + u_{n_{1} \dots n_{i}}^{(i)}(\zeta - c) \right], \quad (13)$$

om med

$$p_{n_1 \ldots n_i}^{(i)}(\zeta)$$

betecknas ändliga periodiska uttryck samt med

$$\mu_{n_1 \ldots n_i}^{(i)}$$

konstanta qvantiteter.

På samma sätt, som vi betraktat differentialeqvationen (4), kunde vi äfven hafva betraktat den generelare likheten

$$\frac{d^2\zeta}{dt^2} = \sum A_n \operatorname{Sin} \left(\alpha_n \zeta + B_n\right), \tag{14}$$

i hvilken  $B_n$  äro vissa vinkelkonstanter.

Sätta vi

$$\alpha_n = i_n - j_n \mu$$
,

hvarest  $\mu$  är ett visst konstant tal, under det de hela talen  $i_n$  och  $j_n$  äro täljare och nämnare i de successiva konvergenterna till det kedjebråk, i hvilket  $\mu$  kan tänkas utveckladt, så är

öfversigt af K. vetensk.-akad. förhandlingar 1887, N:o 5. 341

$$\lim \alpha_n = 0$$

och equationen

$$\frac{d^2\zeta}{dt^2} = \sum A_n \operatorname{Sin}\left[(i_n - j_n\mu)\zeta + B_n\right]$$
 (15)

faller således under den kategori af likheter, vi betraktat. Förloppet af konvergensen af divisorerna  $\alpha_n$  är fullt bestämdt med talet  $\mu$  och af egenskaperna hos detta tal beror sålunda väsentligen formen af integralen till (15).

Vi vilja till slut ej lemna oanmärkt, att det fall af libration, hvars möjlighet vi i det föregående påpekat, visserligen lemnar en slags föreställning om tillvaron af dylika fall inom störingsproblemet, men icke kan omedelbart tillämpas därpå. Till likheten (15) kommer man nemligen inom detta problem genom att i en eqvation af formen

$$\frac{d^2\zeta}{dt^2} = \sum_{i} A_{i,j} \operatorname{Sin} \left(i\zeta - j\zeta' + B_{i,j}\right) \tag{16}$$

ponera

$$\zeta = nt + p$$
  

$$\zeta' = n't + p',$$

hvarest p och p' antagas vara små oscillerande funktioner. Man erhåller då

$$\frac{d^2\zeta}{dt^2} = \sum A_{i,j} \operatorname{Sin} \left[ (i-j\mu)\zeta + j\mu p - p' + B_{i,j} \right]$$

och använder i stället för denna equation i första approximationen likheten (15).

I allmänhet taget bör densamma icke leda till en rent periodisk lösning, emedan  $\zeta$  och  $\zeta'$  eller medellängderna icke äro periodiska funktioner utan ständigt växa med tiden. Om det emellertid i något fall skulle inträffa, att densamma verkligen gåfve  $\zeta$  under rent periodisk form, så kunde man härur endast draga den slutsatsen, att det anförda förfaringssättet, genom hvilket (16) reducerats på (15), denna gång icke varit tillåtet.

Öfversigt af Kongl. Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar 1887. N:o 5. Stockholm.

Meddelanden från Stockholms Högskola. N:o 63.

# Elektriska ledningsmotståndet hos kristaller.

Af HELGE BÄCKSTRÖM.

T.

[Meddeladt den 11 Maj 1887 genom E. EDLUND.]

Då de undersökningar, som hittills föreligga öfver kristallers förmåga att leda elektriciteten, äro mycket ofullständiga och till en del äfven otillförlitliga, samt, hvad mera är, då direkta undersökningar öfver ledningsförmågan i olika rigtningar af kristallen, såvidt mig bekant, fullständigt saknas, beslöt jag att på Stockholms Högskolas fysiska institut under ledning af Dr Knut Ångström företaga en undersökning öfver elektriska ledningsförmågan hos kristaller, dervid uppställande som undersökningens mål: i främsta rummet att finna sambandet mellan elektriska ledningsförmågan å ena sidan och kristallens symmetriförhållanden och fysikaliska egenskaper å den andra, och dervid få afgjordt, om de slutsatser rörande ledningsförmågan i allmänhet, som man dragit af de Wiedemann'ska och Sénarmont'ska försöken öfver kristallytornas ledningsförmåga för tensionselektricitet, varit berättigade.

WIEDEMANN¹) lät elektriciteten från en spets utströmma på en med lycopodium beströdd kristallplatta och såg då pulvret bortstötas olika långt i olika rigtningar; SÉNARMONT²) betäckte kristallplattan med ett stanniolblad, i hvilket fans en cirkelrund öppning; i midten af denna öppning satte han en med elektri-

<sup>1)</sup> Pogg. Ann. 76, 406.

<sup>2)</sup> Ann. Chim. Fys. 28, 257.

citet laddad spets och iakttog i luftförtunnadt rum gnistans gång till stanniolbladet. Den elektriska gnistan slår då in på den väg, som motsvarar ytans maximum af ledningsförmåga. — I begge fallen erhölls det öfverensstämmande resultatet, att på ytor af regulära kristaller, äfvensom på ytor som ligga vinkelrätt mot hufvudaxeln i optiskt enaxliga kristaller, den elektriska ledningsförmågan är lika i alla rigtningar; på alla andra kristallytor är den deremot olika och kan åskådliggöras genom radierna i ellipslika kurvor; — samma resultat alltså, som erhållits för den med elektricitetsledningen analoga värmeledningsförmågan.

Häraf har man dragit den slutsatsen, att kristallernas elektriska ledningsförmåga kan framställas genom radierna i en treaxlig ellipsoid, hvilken hos kristaller med hufvudaxel öfvergår till en rotationsellipsoid och hos de regulära kristallerna till en sfer. Detta antagande framställes flerestädes som sannolikt, dock med påpekande af att direkta försök ej föreligga. T. ex. Sohncke¹) »Ueber das innere Leitungsvermögen von Krystallen sind bisher wohl noch keine Resultate bekannt geworden». P. Groth²) »Wenn auch direkte Untersuchungen über die Verschiedenheit der inneren elektrischen Leitungsfähigkeit eines Krystalls nach verschiedenen Richtungen zur Zeit noch fehlen, so —»

Då jag nu nödgas att för en tid afbryta denna undersökning, har jag velat lemna detta meddelande om en del af resultaten vid mina undersökningar på jernglans, förbehållande mig att längre fram få lemna den fullständiga redogörelsen för mina undersökningar.

Jernglansen kristalliserar som bekant i det hexagonala systemet med romboëdrisk hemiëdri; för att fullständigt lära känna dess elektriska ledningsförmåga behöfdes alltså endast stafvar i tre olika rigtningar, nämligen 1:0 parallelt hufvudaxeln, 2:0 parallelt en biaxel och 3:0 parallelt en mellanaxel. Genom vänligt

<sup>1) »</sup>Entwickelung einer Theorie der Krystallstruktur», s. 234.

 $<sup>^{2})\ \ ^{\</sup>mathrm{p}}$  Physikalische Krystallographie», Leipzig 1885, s. 180.

tillmötesgående från professor W. C. Brögger erhöll jag ur Stockholms Högskolas mineralogiska instituts samlingar ett förträffligt material för förfärdigande af dylika stafvar. I samlingen fans nämligen några stora kristallstycken af jernglans från Langö grufva vid Kragerö. Dessa stycken, ofvan och nedan begränsade af basplanet och med små kristallytor på sidorna, visade sig genom anordningen af etsfigurerna på basis vara enhetliga individer. Bemälta etsfigurer tilläto äfven en noggran orientering af stafvarna.

Af ett sådant stycke förfärdigades nu på mineralogiska institutet af dess preparant hr AXEL ANDERSSON stafvar af 0,8 -3 centimeters längd och cirka 21/2 kvadratmillimeters genomskärningsarea, flere i hvarje rigtning. För att vid införandet af dessa i en galvanisk ledning erhålla säker kontakt, förkopprades och amalgamerades stafvens ändytor, hvarpå den instacks i en kork och de utskjutande delarne, med undantag af ändytorna, täcktes med en blandning af vax och kolofonium. Korkens öfre del instacks derpå i ett vertikalt glasrör, som sedermera fyldes med kvicksilfver; korkens nedre del stäldes i ett likaledes med kvicksilfver fyldt, vertikalt glasrör, hvarpå begge kvicksilfvermassorna sattes i förbindelse med ledningen. Med tillhjelp af en Wheatstones brygga i valsform efter Kohlrauchs konstruktion jemfördes stafvens motstånd med en etalong på 100 ohm. – Genomskärningsarean bestämdes genom att dividera stafvens absoluta vigt med mineralets egentliga vigt och stafvens längd.

I nedanstående tabell följa de erhållna värdena jemte det ur hvarje observation beräknade motståndet (M) hos en staf af 1 centimeters längd och 1 kvadratmillimeters genomskärningsarea.

Anmärkas bör att temperaturen synes hafva stort inflytande på ledningsmotståndet hos jernglans. De nedan anförda talen gälla för rumstemperatur; då inga särskilda åtgärder för erhållande af lika temperatur äro vidtagna, skulle måhända ännu bättre öfverensstämmelse kunna erhållas.

346 bäckström, elektriska ledningsmotståndet hos kristaller.

Rigtning.	N:o.	Längd i centimeter.	Genomskär- ningsarea i kvmm.	Uppmätt motstånd i ohm.	М.	Medeltal af M.
Parallelt hufvudaxeln	1 a 1 b 1 c	0.870 $1.262$ $0.823$	2,419 2,374 2,359	25,39 36,56 23,73	68,98 68,76 68,04	68,59
Parallelt en biaxel	2 a 2 b	2,858 3,037	2,513 2,716	40,11 39,08	35,28 35,52	35,40
Parallelt en mellanaxel	3 a 3 b	2,156 1,958	2,028 $1,990$	37,61 34,93	35,38 35,50	35,44

Rigtningarne i basis äro således likvärdiga, motståndet längs hufvudaxeln deremot är nära dubbelt så stort.

Häraf följer alltså bekräftelsen på det gjorda antagandet:

Elektriska ledningsförmågan i olika rigtningar af en kristall med 1 hufvudaxel representeras af radierna i en rotationsellipsoid, hvars axel är kristallens hufvudaxel.

Då elektriska ledningsförmågan alltså synes vara en kristallofysisk egenskap af 2:dra gruppen enligt Sonckes indelning, således anslutande sig till de optiska egenskaperna, torde häraf följa, att hos regulära kristaller motståndet skall vara lika i alla rigtningar; hos de kristaller deremot, hvilkas optiska elasticitetsyta är en treaxlig ellipsoid, skall äfven motståndsytan vara en sådan.

# ÖFVERSIGT

A F

## KONGL. VETENSKAPS-AKADEMIENS FÖRHANDLINGAR.

Årg. 44.

1887.

*№* 6.

### Onsdagen den 8 Juni.

### INNEHÅLL:

Ofversigt af sammankomstens förhandlingar	sid.	347.
BÄCKLUND, Bidrag till theorien för vågrörelsen i ett gasartadt medium.		
Fortsättning	>>	351.
Krüss och Nilson, Studier öfver sällsynta jordarters absorptionsspektra	<b>»</b>	361.
ARRHENIUS, Försök att beräkna dissociationen (aktivitetskoefficienten)		
hos i vatten lösta kroppar	))	405.
ÅNGSTRÖM, Vätskors volyms- och täthets-förändringar genom gasabsorption		415.
TORELL, Om glacialbildningarnes lagerföljd och temperaturen under is-		
tidens olika skeden	))	429.
Skänker till Akademiens hibliotek sidd 349	350	439

Tillkännagafs, att Akademiens utländske ledamot, ledamoten af Franska Institutet JEAN BAPTISTE DIEUDONNÉ BOUSSINGAULT med döden afgått.

På tillstyrkan af komiterade antogos till införande i Akademiens Handlingar följande afhandlingar:

- 1:0) Contributions to a monograph of the Amphipoda Hyperiidea, Part 2, af Docenten C. BOVALLIUS;
- 2:0) Freshwater Algæ, collected by Dr S. BERGGREN in New Zealand, af Doktor O. NORDSTEDT.

Hr Friherre Nordenskiöld förevisade ett fascimile af en handritad karta öfver norden, funnen i en codex af Ptolomæus från femtonde århundradet uti Zamoiskiska majoratsbiblioteket i Warschau, och påvisade densammas betydelse för nordens äldsta kartografi och den omtvistade frågan om Zeniernas resor i norden.

Hr SMITT dels föredrog en uppsats af Hr Torell: »Om glacialbildningarnes lagerföljd och temperaturen under istidens olika skeden»\*, äfvensom en uppsats af studeranden vid Stockholms Högskola Albertina Carlson: »Zur Anatomie des Hyperoodon Diodon» (se Bihang till K. Vet.-Akad. Handl.), och dels förevisade åtskilliga reptilier och fiskar försedda med det s. k. tredje ögat.

Hr Wittrock dels anmälde två betydande gåfvor till Riksmuseum, nämligen aflidne Professor C. M. Nymans efterlemnade rika herbarium, skänkt af Fröken Charlotte Nyman, samt en mycket stor samling växter och växtdelar från Ostindien, skänkt af indiska sekreteraren vid komitén för kolonialutställningen i London 1886, Mr J. R. Royle, genom Hrr Chr. och A. Bolinder, och dels föredrog på författarnes vägnar en uppsats af Kand. R. Boldt i Helsingfors: »Desmidieer från Grönland» (se Bihang etc.), och en annan uppsats af densamme: »Desmidieernas utbredning» (se Bihang etc.), samt en uppsats af Kand. J. R. Lungner i Lund: »Bidrag till kännedomen om den anatomiska byggnaden hos familjen Dioscoreæ» (se Bihang etc.).

Hr Nilson meddelade en af honom sjelf och Docenten vid universitetet i München Dr Gerhard Krüss författad uppsats: »Studier öfver sällsynta jordarters absorptionsspektra»\*.

Sekreteraren meddelade följande inlemnade uppsatser: 1:0) »Bidrag till theorien för vågrörelsen i ett gasartadt medium» (fortsättning), af Professorn A. V. Bäcklund\*; 2:0) »Försök att beräkna dissociationen (aktivitetskoefficienten) hos i vatten lösta kroppar», af Docenten S. Arrhenius\*; 3:0) Vätskors volyms- och täthetsförändringar genom gasabsorption», af Doktor K. Ångström\*; 4:0) »Mineralogiska notiser, 2», af Folkskoleläraren Gust. Flink (se Bihang etc.); 5:0) »Ueber die Krystallform und Zwillingbildung des skolecit von Island», af densamme (se Bihang etc.).

### Till Vetenskaps-Akademiens Bibliotek.

Stockholm. K. Vitterhets-, Historie- och Antiqvitets-Akademien.

Antiqvarisk tidskrift för Sverige. D. 9: H. 1-2; 10: 1-2. 1887. 8:0.

Lund. K. Universitetet.

Akademiskt tryck 1886/87. 13 nr.

Kristiania. Kommitteen for den Norske Nordhavs-Expedition.

Den Norske Nordhavs-Expedition. 17: Danielssen, D. C., Alcyonida. 1887. F.

Amsterdam. K. Akademie van Wetenschappen.

Verhandelingen. Afd. Natuurkunde. D. 25, 1887. 4:o.

Verslagen en Mededeelingen. » » (3) D. 2. 1886. 8:o.

» » Letterkunde. (3) D. 3. 1887. 8:0.

Jaarboek. 1885. 8:0.

Småskrift, 1.

Berlin. K. Akademie der Wissenschaften.

Abhandlungen. Jahr 1886. 4:o.

Sitzungsberichte. 1887: 1-17. 8:0.

Bremen. Naturwissenschaftlicher Verein.

Abhandlungen. Bd. 9: H. 4. 1887. 8:0.

BUCHENAU, FR. Flora der Ostfriesischen Inseln. Norden 1881. l. 8:o.

Buenos Aires. Museo nacional.

Burmeister, H. Description physique de la république Argentine. Sect. 2. Mammifères, Livr. 3: Text & Atlas. Buenos Aires 1886. 4:0 & Fol.

Danzig. Naturforschende Gesellschaft.

Schriften. (3) Bd. 6: H. 4. 1887. 8:o.

Dublin. R. Geological Society of Ireland.

Journal. Vol. 18: P. 1. 1887. 8:o.

Greenwich. Royal Observatory.

Spectroscopic and photographic observations. 1884. 4:o.

Introduction to astronomical observations. 1884. 4:o.

Results of » 1884. 4:o.

» magnetical and meteorological » 1884. 4:o.

Diagrams representing the diurnal change in magnitude and direction of the magnetic forces in the horizontal plane at the R. Observatory, Greenwich, for each month of the several years 1841 to 1876. 4:o.

Annals of the R. Observatory, Cape of good hope. Vol. 2: P. 1. London. 4:o.

Halle. Naturforschende Gesellschaft.

Abhandlungen. Bd. 16: H. 4. 1886. 4:o.

Bericht über die Sitzungen. Jahr 1885-86. 8:0.

Jena. Medicinisch-naturwissenschaftliche Gesellschaft.

Zeitschrift. Bd. 20: H. 1-3. 1887. 8:o.

Kjöbenhavn. K. Danske Videnskabernes Selskab.

Skrifter. Naturvidensk. og mathem. Afd. (6) Bd. 4: 3. 1887. 4:o.

Oversigt. Aar 1886: N:o 3; 1887: 1. 8:o.

Regesta diplomatica. Række 2. Bd. 1: 5. 1886. 4:o.

Königsberg. Physikalisch-ökonomische Gesellschaft.

Schriften. Jahrg. 27 (1886). 4:o.

London. British Museum.

Boulenger, A. Catalogue of the Lizards. Ed. 2. Vol. 3. 1887. 8:0.

LYDEKKER, R. » » » fossil Mammalia. P. 4. 1886. 8:0.

Guide to the galleries of Reptiles and Fishes. 1887. 8:o.

General guide to the British Museum (natural history). 1887. 8:0. Geologists association.

Proceedings. Vol. 1: 1-6; 8-11; 2-7: 1-3; 5-7; 8-9: 1-7. 1859 ---1886. 8:o.

LOBLEY, J. Mount Vesuvius: a descriptive, historical and geological account of the volcano . . . London 1868. 8:o.

GOSSELET, J. L., BONNEY, T. G., RUTOT, A., V.D. BROECK, E., TOPLEY, W., The geology of Belgium and the French Ardennes. London 1885. 8:0. HUDDLESTON, W. H. The geology of Palestine. London 1885. 8:0.

Småskrifter, 5 st.

— Royal Institution.

Proceedings. Vol. 11: P. 3. 1887. 8:o.

— Zoological Society.

Transactions. Vol. 12: P. 4-6. 1886-1887. 4:0.

Proceedings. 1886: P. 4. 8:o.

Madrid. R. Academia de ciencias exactas, físicas y naturales. Memorias. T. 11. 1887. 4:o.

Milano. R. Osservatorio di Brera.

Pubblicazioni. N:o 28. 1886. 4:o.

Moskwa. Société Imp. des naturalistes.

Bulletin. 1886: N:o 4; 1887: 1. 8:o.

Nürnberg. Naturhistorische Gesellschaft.

Jahresbericht. 1886. Nebst Abhandlungen. Bd. 8: Bogen 4-5. 8:0.

Società Toscana di scienze naturali.

Memorie. Vol. 8: Fasc. 1. 1886. 8:o.

Direzione generale della statistica.

Pubblicazioni. 8 band.

Stuttgart. Verein für vaterländische Naturkunde in Württemberg. Jahreshefte. Jahrg. 43. 1887. 8:o.

Wien. K. K. Universitäts-Sternwarte.

Annalen, herausg. von E. Weiss. Bd. 4(1884). 4:o.

Palisa, J. Sternkarten der Wiener Sternwarte. N:o 1-4. 1876-1885. F.

(Forts. å sid. 439.)

Öfversigt af Kongl. Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar, 1887. N:o 6. Stockholm.

Bidrag till theorien för vågrörelsen i ett gasartadt medium.

(Forts. från Öfvers. af K. Vet.-Akad. Förh. 1887, N:o 3.)

Af A. V. BÄCKLUND.

[Meddeladt den 8 Juni 1887 genom D. G. LINDHAGEN.]

Sedan i det föregående blifvit utveckladt, huru de tryck-krafter äro beskaffade, med hvilka de punktformiga kropparne S påverkas af det omgifvande mediet, när detta är en enkel gas med oändligt liten täthet, skall här afhandlas motsvarande bestämning för det fall, att det omgifvande mediet är en blandning af två gaser eller af en gas och en osammantryckbar vätska, — härvid förutsatt att blandningens täthet är oändligt liten i förhållande till S:s täthet. Med S:s täthet förstås tätheten för S:s centerpartikel (n:o 26). S:s gas omkring centerpartikeln anse vi vara en enkel gas. — Derefter skall ock förklaras, hvarför vid de förra räkningarna kropparnes ytpartiklar varit betraktade som sferiska och fritt sväfvande i det yttre mediet.

37. I en blott mekanisk blandning af två gaser förhåller sig hvarje gas som om den ensam fylde hela det af blandningen upptagna rummet, och man bestämmer derför blandningens rörelse på följande vis. Betecknar  $\varrho$  den ena gasens täthet i en punkt,  $\varrho'$  den andras täthet i samma punkt vid samma tid, samt har man  $\varrho = \varrho_0(1 + \sigma)$ ,  $\varrho' = \varrho'_0(1 + \sigma')$ ,  $\sigma$ ,  $\sigma'$  oändligt små,

 $\varrho'_0$  prop. mot  $\varrho_0^2$ ,

och är a fortplantningshastigheten för en vågrörelse inom den ena gasen, den med tätheten  $\varrho$ , och a' af motsvarande betydelse för den andra gasen, samt

$$a'$$
 prop. mot  $a^2$ , d. ä. prop. mot  $1:\varrho_0$ ;

så bestämmes för gasen med tätheten  $\varrho$  en hastighetsfunktion såsom om denna gas vore ensam, med samma vilkor för gränsytornas rörelse som gälla för blandningen. Det blir samma hastighetsfunktion som förut; — vi kalla den för  $\varphi$ . För blandningens andra beståndsdel, gasen med tätheten  $\varrho'$ , bestämmes på lika vis dess hastighetsfunktion; — den kalla vi för  $\varphi'$ . Blandningens täthet blir  $\varrho + \varrho'$  och, på grund af  $\sigma$ ,  $\sigma'$ :s litenhet, blir rörelsen sådan som om

$$\frac{\varrho_0\varphi + \varrho'_0\varphi'}{\varrho_0 + \varrho'_0}$$

vore hastighetsfunktion för blandningen. Häraf och af n:o 2—10 inses utan vidare, huru uppkomsten af en volumhastighet för  $S_1$ , — liksom äfven uppkomsten af en rörelse för  $S_1$ :s tyngdpunkt (n:o 17), — föranleder två vågor inom blandningen, hvilka framgå med olika hastighet. Den ena vågen tillhör helt och hållet blandningens ena, den andra vågen dess andra beståndsdel. Den ena vågen framgår med hastigheten a, den andra med hastigheten a'. — Blir det fråga om att bestämma, huru  $S_1$ , medelbart genom blandningen, afficieras af en partikel  $S_2$ , så, alldenstund trycket inom blandningen blir lika med summan af trycken inom de särskilda gaserna, nämligen lika med

$$-\varrho_0\frac{\partial\varphi}{\partial t}-\varrho'_0\frac{\partial\varphi'}{\partial t'},$$

beräkna vi effekten af hvarje af dessa termer och vinna så genom addition sluteffekten. I fall  $S_1$  och  $S_2$  besitta den i n:0 15 och efteråt antagna volumrörelsen, så bemärka vi till en början, att koincidens kan finnas vid  $S_1$  mellan dess hastigare volumändring och den våg, som bildas i gasen med tätheten  $\varrho'$  af en  $S_2$ :s hastigare volumändring, — då i allmänhet vid samma  $S_1$  ingen koincidens samtidigt förefinnes med någon motsvarande

ÖFVERSIGT AF K. VETENSK.-AKAD FÖRHANDLINGAR 1887, N:o 6. 353

våg inom den andra gasen, den med tätheten  $\varrho$ . Om så det i n:o 30 betraktade fallet föreligger, och vi särskildt antaga, att alla partiklarne i ett ytelement af  $\Sigma_2$ , ett hvartill den i n:o 30 anstälda räkningen hänför sig, gifva, — såsom möjligt är för a':s storleks skull, — upphof till vågor inom gasen med tätheten  $\varrho'$ , hvilka passera  $S_1$  just medan denna utför sin hastigare volumändring, så finna vi den af —  $\varrho'_0 \frac{\partial \varphi'}{\partial t}$  kommande, mest betydande, termen i uttrycket för  $S_1$ :s under tiden  $\theta$  af ytelementet vunna rörelsemängd vara denna:

$$\frac{2\pi\varrho_{0}'}{R_{12}^{2}}\frac{m_{1}^{0}m_{2}^{0}}{a\varrho_{0}}\,,$$

hvilken term är af samma ordning som

$$\frac{2\pi\varrho_0}{R_{12}^2}\,\frac{m_1^0m_2^0}{a\sqrt[]{\varrho_0}}\,\sqrt{\varrho_0}\,.$$

Ifrågavarande rörelsemängd, hvilken är ojemförligt större än den, som  $S_1$  skulle erhålla under en tid  $\theta$ , när inga vågkoincidenser förekomma, blir således försvinnande liten i förhållande till den, som  $S_1$  får af samma ytelement under samma tid  $\theta$  på grund af termen —  $\varrho_0 \frac{\partial \varphi}{\partial t}$ , ty enligt n:0 30 är denna senare rörelsemängd lika med

$$=rac{2\pi arrho_0}{R_{12}^2}\,rac{m_1^0m_2^0}{a\sqrt{arrho_0}}^{-1}).$$

Följaktligen har närvaron af gasen med tätheten  $\varrho'$  prop. mot  $\varrho_0^2$  nu intet märkbart inflytande.

Det samma blir förhållandet om i stället för denna senare gas kommer en osammantryckbar vätska med en täthet prop.

<sup>1)</sup> Det ytelement af  $\Sigma_2$ , som betraktats, är naturligtvis ingalunda godtyckligt bildadt. Det kan åter vara ett rektangulärt stycke, bestående af  $1:V_{\overline{\mathcal{Q}_0}}$  rader af  $1:V_{\overline{\mathcal{Q}_0}}$  partiklar  $S_2$  i hvarje rad. Vågorna i gasen med tätheten  $\varrho$  från en och samma rads partiklar skola komma till  $S_1$  successive under en tid  $= \varrho_0: a$ , så att första vågen från ytelementet kommer vid början, sista vågen före slutet af tidsförloppet  $\theta = V_{\overline{\mathcal{Q}_0}}: a$ .

354 BÄCKLUND, OM VÅGRÖRELSEN I ETT GASARTADT MEDIUM.

mot  $\varrho_0^2$ . Endast fortplantningshastigheten för vågen, som derinom skulle bildas, skulle vi räkna för oändligt stor.

38. Åter, om alla kropparne S äro stadda endast i volum-oscillationer, blir resultatet ett helt annat. Vi antaga, att den af blandningens beståndsdelar, som har tätheten  $\varrho'_0$  prop. mot  $\varrho^2_0$ , är en osammantryckbar vätska, och att kropparne S samtidigt ändra sina volumer efter lagen:

$$m_1 = \omega_1 \sin nt,$$
  
 $m_2 = \omega_2 \sin nt, \quad \frac{2\pi}{n} = \frac{2\varrho_0}{a} = 2\varepsilon.$ 

I så fall lemnas af den andra termen —  $\varrho'_0 \frac{\partial \varphi'}{\partial t}$  i formeln för blandningens tryck ojemförligt större rörelsemängd åt  $S_1$ , under tiden  $2\varepsilon$ , än af termen —  $\varrho_0 \frac{\partial \varphi}{\partial t}$ , ty af de vågor, som under tiden  $2\varepsilon$  utsändas i gasen med tätheten  $\varrho$  från ett på nyss nämda sätt beskaffadt ytelement af partiklar  $S_2$ , kommer blott ett fåtal att koincidera fullständigt med  $S_1$ :s volumoscillation, och effekten af koincidenserna upphäfves då fullständigt af non-koincidenserna af de öfriga vågorna från samma ytelement. Deremot kommer hvarje partikel  $S_2$  att förmedelst den osammantryckbara vätskan verka på  $S_1$  med en kraft

$$2\pi\varrho'_0\frac{\omega_1\omega_2}{R_{12}^2}\,,$$

förutsatt att  $S_1$  är ändligt aflägsen från  $S_2$ . (Enl. min afh. i Lunds univ. årsskr. t. XXI § 10, s. 52. Jfr ock inledningen till dessa uppsatser och n:o 16.) Om  $\omega_1$ ,  $\omega_2$  äro positiva och om det finnes ett aggregat af  $1:\varrho_0^3$  partiklar  $S_2$ , ändligt aflägsna från  $S_1$ , kunna vi saledes säga, att hvarje  $S_2$  attraherar  $S_1$ , liksom om gasen med tätheten  $\varrho$  ej funnes. Specielt, när vi antaga, såsom i Lunds univ. årsskr l. c.,

öfversigt af K. Vetensk.-akad. förhandlingar 1887, N:o 6. 355

$$\begin{split} \omega_1 &= S_1 \text{:s massa} \times \sqrt{\frac{k}{2\pi\varrho'_0}}\,,\\ \omega_2 &= S_2 \text{:s massa} \times \sqrt{\frac{k}{2\pi\varrho'_0}}\,, \end{split}$$

få vi attraktion på S<sub>1</sub> efter Newtons gravitationslag.

39. Vi förutsatte alla  $S_2$  ändligt aflägsna från  $S_1$ . I annat fall, om en  $S_2$  låge oändligt nära till  $S_1$ , kunde de tryckkrafter, som härröra af denna  $S_2$ :s tyngdpunktshastighet, behöfva beaktas. I sjelfva verket, af  $S_2$ :s hastighet, som vi vilja kalla för H', bero följande tryck-komponenter för  $S_1$ , — komponenter utåt koordinataxlarne, tre mot hvarandra vinkelräta, i rummet fasta axlar:

$$\frac{\partial P}{\partial x_1}$$
,  $\frac{\partial P}{\partial y_1}$ ,  $\frac{\partial P}{\partial z_1}$ ,

hvarest  $x_1, y_1, z_1$  äre koordinater för  $S_1$ :s centrum och

$$P = \pi \varrho_0 \frac{r_1^3 r_2^3}{R_{12}^3} H'^2 (1 - 3 \cos^2\!R_{12} H').$$

(Lunds univ. årsskr. l. c.) Till den förut nämda kraften, hvilken går utåt punkternas sammanbindningslinie, har man alltså att foga denna andra kraft. Men endast när  $R_{12}$  är oändligt litet, blir densamma jemförlig med den förra 1).

40. Vi bortsågo emellertid då senast från möjligheten: H' oändligt stort. Men för partiklarne  $S_1$  i L i n:0 31, 32, 35, 36 är maximi-värdet för H' oändligt. Oafsedt att, såsom mig synes framgå af Lunds univ. årsskr. o. c. afh. formlerna å s. 35, en sådan term som P ej inkommer till uttrycket för  $\Omega''$  i n:0 32, kan det dock vara af intresse att efterse, af hvad storleksordning den kraft blir, som skulle uppkomma af ett dylikt P. Vi hafva här förut, i noten till n:0 36, nämnt  $m_1$ ,  $m_2$  vara af samma ordning som  $r_1^3: \varrho_0, r_2^3: \varrho_0$ . I öfverensstämmelse härmed

 $<sup>^1)</sup>$  Denna nya kraft skulle förebygga hastiga sammanstötningar mellan $S_1$ och  $S_2,$ när dessa röra sig fritt.

och med utvecklingarna i n:0 35 få vi räkna  $S_1$ :s maximihastighet under tiden  $\varepsilon$  prop. mot  $\alpha$ , alltså betrakta h, h' i n:0 32 såsom ändliga qvantiteter. Funnes nu P:

$$P = \pi \varrho_0 \frac{r_1^3 r_2^3}{R_{12}^3} H^2 (1 - 3\cos^2 R_{12} H),$$

och vore  $R_{12}$  ändligt, så skulle beloppet af den rörelsemängd, som partikeln  $S_2$  skulle få af P, medan en våg från  $S_1$ :s hastigare volumändring passerar öfver den, blifva af samma ordning som derivatorna i afseende på  $x_2$ ,  $y_2$ ,  $z_2$  af

$$P^{Q_0}_{\overline{a}}$$
,

d. ä. en qvantitet af ordningen  $m_1 m_2 \varrho_0^3 \sqrt{\varrho_0}$ . Medelvärdet under tiden  $\theta$  för den kraft, som skulle uppkomma af P, blefve således af samma ordning som  $m_1 m_2 \varrho_0^2 \sqrt{\varrho_0}$ , derför försvinnande litet i förhållande till värdet för den af (det i n:o 32 framstälda)  $\Omega''$  härrörande kraften, som är af samma ordning som  $m_1 m_2 \varrho_0^2$ .

41. Då i det föregående alla beräkningar af effekten på partiklarne S af trycket inom den yttre gasen blifvit utförda såsom om denna på alla sidor omgåfve dessa partiklar, äfven då när de äro ytpartiklar, är skälet härtill att söka i följande förhållanden.

Hvarje partikel på  $\Sigma_1$ :s yta antogs i n:o 28 vara i kontakt med de bredvidliggande ytpartiklarne af samma kropp. Kontakt må ha uppstått af följande anledning. Vi anse, att det kropparne omgifvande mediet är sammansatt af en osammantryckbar vätska med en täthet  $\varrho'_0$  prop. mot  $\varrho^2_0$  och den förut betraktade enkla gasen med tätheten  $\varrho = \varrho_0(1+\sigma)$ , samt vidare, att alla partiklar samtidigt utföra likartade volumoscillationer med perioden  $2\varrho_0:a$ . Då komma partiklarne, enligt n:o 38, att attrahera hvarandra. För ett aggregat af  $1:\varrho^3_0$  partiklar, som en gång upptagit ett ändligt rum, må följaktligen väl hända, att det med tiden kan ändra sin yttre form, men afståndet mellan två

ÖFVERSIGT AF K. VETENSK.-AKAD. FÖRHANDLINGAR 1887, N:o 6. 357

närliggande partiklar kan aldrig blifva finit. Ytpartiklarne råka i kontakt (oupphörligen efter tider  $2\varrho_0:a$ ), när ej på grund af en yttre kraft, såsom när ett annat aggregat af partiklar befinner sig i närheten, desamma till följe af sin rörelse lösgöra sig från hvarandra (n:o 39).

Om  $\Sigma_1$  genomfares af en skara förtunnade (eller förtätade) vågor, följande hvarandra efter tidsförlopp  $\theta$  lika med  $\sqrt{\varrho_0}$ : a, hvarje vågs bredd prop. mot  $\varrho_0 \sqrt{\varrho_0}$  (n:0 28), — samt om de häraf föranledda volumändringarna af partiklarne äro af den förut antagna storleksordningen  $[m_1]$  vid den uniforma volumsammandragningen (eller utvidgningen) prop. mot  $r_1^3: \sqrt{\varrho_0}$ , så blifva de af dessa ändringar uppstående tryckkrafterna i gasen med tätheten φ fullt jemförliga med de nyss betraktade attraktionerna, härrörande från vätskan med tätheten  $\varrho'_0$ . Må då, när en af vågorna inom  $\Sigma_1$  en gång kommer till en partikel  $S_1^0$  vid Σ:s yta, denna partikel vara i kontakt med de bredvidliggande ytpartiklarne, så att ingenting af vågen går direkt ut i det yttre mediet. Omedelbart efter det att vågen reflekterats från  $S_1^0$  erhåller denna partikel af partiklar i \(\Sigma\_1\):s inre, som ligga densamma oändligt nära, först en hastig rörelse inåt  $\Sigma_1$  och sedan rörelse utåt. Genom rörelsen lösgöres S<sub>1</sub> från kontakten i ytlagret. Åter, de ytpartiklar, som varit i kontakt med den, komma, efter det de träffats af vågen inifrån  $\Sigma_1$ , att verka på den, och när, såsom i allmänhet sker, vågen träffar de förevarande, hvarandra oändligt närbelägna ytpartiklarne ungefär samtidigt, kommer denne  $S_1^0$  icke att, såsom i fall de sist betraktade partiklarne icke funnits, fortsätta sin rörelse utåt  $\Sigma_1$ , utan, i följd af ytpartiklarnes verkan, blott vända tillbaka till och stadnas vid sitt första läge, så att, när  $S_1^0$  efter en tid  $\theta$  på nytt träffas af en våg inifrån  $\Sigma_1$ , den då återigen är i kontakt med de samma ytpartiklarne. — Endast under en tid  $\varrho_0 \sqrt{\varrho_0}$ : a varar denna kontakt. — Det är härför som vi betraktat ytpartiklarne  $S_1$ ,  $S_2$  såsom fria och fullkomligt sferiska, såväl under tiden

 $\varepsilon = \varrho_0 : a$  som under det öfriga af tiden  $\theta = \sqrt{\varrho_0} : a$ . Till följe häraf skola också partiklarne i Zis inre komma att verka på alla partiklar  $S_2$  utanför  $\Sigma_1$ , således ock på  $\Sigma_2$ :s partiklar, såväl de inre som de yttre. De sammansatta vågorna från en partikel i  $\Sigma_1$ :s inre, — hvarje dylik vågs bredd är prop. mot  $\varrho_0$ , förhindras nämligen icke af blotta kontakten mellan ytpartiklarne att utträda i det yttre mediet, eftersom nämda kontakt på ett och samma ställe varar endast under tider  $\varrho_0 \sqrt{\varrho_0}$ : a och efter afbrott, räckande under tider  $\sqrt{\varrho_0}$ : a. Deremot kan det mycket väl hända, att, efter det ytpartiklarne lösgjort sig från hvarandra, ett ögonblick ett sammanhängande ytlager bildas at inre närliggande partiklar, och sedan dessa lösgjort sig från hvarandra, ett sammanhängande lager af partiklar derinnanför, o. s. v.; så att till och med det kan inträffa, att de ursprungliga vågorna inom  $\Sigma_1$  härigenom med tiden öfverföras till vågor, som qvarhållas inom ett tunnt skalformigt parti af  $\Sigma_1$  vid dess yta; — såsom man hade att tänka sig fallet vara, om ∑ vore en fullkomligt ledande elektrisk kropp. Af kontaktsafbrotten följer vidare, att Zi:s inre gas måste blitva af samma beskaffenhet som det yttre mediet, så sammansatt som detta<sup>1</sup>).

Om också det, som nu utvecklats, ej låter direkt tillämpa sig på kropparne L, L', så följer dock genast af n:o 35, af ytpartiklarnes der skildrade rörelse, att ingen stadigvarande kontakt mellan partiklarne i ytlagret kan finnas. Äfven här komma således ytpartiklarne att uppträda som fria, och äfven de inre partiklarne komma att verka på partiklarne utanför. När således det blir fråga om hvad för verkan, som inbegreppet af samtliga partiklar i ett element af L, — elementet sammansatt af två närliggande partier af L (n:o 32), — utöfvar på ett element af L', är det ej tillräckligt att utföra hithörande räkningar

i) Tydligen bör, vid beräkning af den kraft, som två partiklar S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub>, låt vara ytpartiklar, utöfva på hvarandra, ock tänkas på den cfvannämda svängningsrörelsen för deras tyngdpunkter. Men af uttrycket för \(\Omega\) i n:0 32 (öfverst å sid. 352), hvilket här är tillämpligt och hvarest \(h\), \(h'\) på sin höjd äro ändliga, följer, att inflytandet af rörelsen är försvinnande litet.

blott för elementernas ytpartiklar. Nu kunna åter L:s inre partiklar till sin rörelses beskaffenhet ej afvika från ytpartiklarne annorlunda än deri, att en inre partikel förhåller sig än som den ene än som den andre af två oändligt närbelägna ytpartiklar på ömse sidor om ett tvärsnitt, — om ej, såsom nyss för en  $\Sigma_1$ , man måste antaga, att äfven de inre partiklarne inom den tradformiga L (med tvärsnittsareor proportionella mot  $\varrho_0$ ) råka i kontakt gång på gång, i hvilket fall en inre partikel förhåller sig precis som en yttre. Man skall följaktligen i hvarje händelse (jfr andra noten till n:o 31), för bestämning af de två elementernas verkan på hvarandra, använda funktionen  $\Omega''$  i n:o 32 på det sätt som der angafs, med sådana värden på  $m_1$ ,  $m_2$ som genom summering öfver elementernas samtliga partiklar erhållas. - Likaså, när det i n:o 36 betraktade fallet föreligger, får man beloppet af den kraft, med hvilken hela den ringformiga ledaren L verkar på en partikel i L', genom differentiation af den i nämda n:o nederst å sid. 123 angifna funktionen  $\overline{W}$ , blott  $m_1$ å sid. 124 beräknas genom summering öfver samtliga partiklar  $S_1$  i ett element af  $L^1$ ).

42. Alltjemt har varit förutsatt, att invid partiklarne S förtätningen  $\sigma$  för gasen med tätheten  $\varrho$  är oändligt liten. Denna förutsättning blir uppfyld äfven när antalet af partiklarne S ökas obegränsadt, om annars partiklarnes volumändringar äro af det förut angifna slaget. Tänka vi nämligen på det fall, att ett aggregat af  $1:\varrho_0^3$  partiklar  $S_2$  föreligger  $[m_2]$  vid den uniforma volumändringen prop. mot  $r_2^3: \sqrt{\varrho_0}$ , och sammanfatta vi partiklarne, för beräkningen af deras verkan på  $S_1$ , i ytelementer af den i n:o 30 och här senast i n:o 37 anmärkta be-

<sup>1)</sup> Måhända bör ej lemnas oanmärkt, att en cylindrisk kropp, begränsad af två cirkulära tvärsnitt med en radie prop. mot  $V_{Q_0}$ , kan, när partiklarne i dess axel bilda ett sammanhängande fast parti, genomfaras af en våg, följande den bugtiga ytan, parallelt med tvärsnitten och således svängande omkring cylinderaxeln. När cylindern genomfares af två dylika vågor, en förtunnad i den ena riktningen af ett tvärsnitts periferi och en förtätad i den motsatta riktningen, förhåller den sig såsom en solenoid, alltså såsom en magnet.

skaffenheten. Vid en och samma tid träffas då S, på samma punkt af vågor från  $1: \varrho_0^2$  partiklar  $S_2$ . Om endast dessa vågor funnes invid  $S_1$ , så skulle der förtätningen  $\sigma$  blifva oändligt stor, men vi ha likaledes vågor från lika många andra  $S_2$ , hvilka träffat  $S_1$  en tid förut prop. mot  $\varrho_0:a$  och hvilka delvis, med halfva sin bredd, vid  $S_1$  öfvertäcka de förra vågorna. Nu består hvarje våg, som utsändes från  $S_2$ , af en förtätad och en (nära på) lika mycket förtunnad del, och oändligt närbelägna  $S_2$  i det antagna aggregatet vilja vi anse förhålla sig lika, så att de vågor, som de vid sin hastigare volumändring utsända, hafva de delar, som gå först, lika, särskildt med samma tecken för förtätningen. Häraf blir en följd, att i det nyss betraktade fallet hvarje förtätad vågdel invid  $S_1$  kommer att dersammastädes i det närmaste upphäfvas af en förtunnad vågdel, dessa delar tillhörande två vågor från två oändligt närbelägna  $S_2$ . Häraf förstås genast, att förtätningen vid  $S_1$  aldrig kan blifva oändligt stor. För öfrigt, när, såsom här, det blott gäller beräkningen af tryckkomponenterna på  $S_1$ , har man endast att taga hänsyn till p:s variation från punkt till punkt på S1. Denna variation angifves af formeln:

$$\frac{dp}{\varrho} = -d\left[\frac{\partial \mathbf{\Phi}}{\partial t} + \frac{1}{2}\left(\left(\frac{\partial \mathbf{\Phi}}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial \mathbf{\Phi}}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial \mathbf{\Phi}}{\partial z}\right)^2\right)\right],$$

om  $\mathcal{O}$  är hastighetsfunktionen. Deraf, att hvarje punkt på  $S_1$  oupphörligen passeras af vågor från partiklarne  $S_2$ , följer, att  $\varrho$ :s värde vid en punkt på  $S_1$  ej kan vara ändligt different från dess värde samma tid vid en annan punkt på  $S_1$ , och af vågornas sammansättning af förtunnade och förtätade delar, att  $\varrho$ :s medelvärde icke med mera skäl kan sättas större än  $\varrho_0$  än mindre än  $\varrho_0$ . Derföre få vi skrifva  $\varrho=\varrho_0$  och bekomma då af den ofvanstående formeln, på det förut angifna viset, komponenterna af gasens tryck på  $S_1$ .

Öfversigt af Kongl. Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar 1887. N:o 6. Stockholm.

# Studier öfver sällsynta jordarters absorptionsspektra och komponenter.

### Af GERHARD KRÜSS och L. F. NILSON.

[Meddeladt den 8 Juni 1887.]

T.

I sammanhang med en bestämning af thoriums eqvivalentoch atomvigt<sup>1</sup>) hade vi företagit en undersökning öfver de sällsynta jordarter, som jemte thorjorden ingå i thoriten från Brevig. Deras nitratlösning orsakade särdeles vackra absorptionsspektra, hvilka hade att uppvisa flera för didyms, samariums,
erbiums, thuliums föreningar och äfven för Soret's jord X karakteristiska linier.

En noggrann mätning af thoritjordarnes absorptionsband medförde den öfverraskande iakttagelsen, att i detta fall blott en del af för vissa jordarter kännetecknande linier voro synliga i spektrum. Så befanns i spektrum af brevigthoritens jordar endast en enda särdeles stark och intensiv linie vara synlig af alla dem, som enligt Soret är utmärkande för hans X, den nämligen, som enligt flere författares uppgift vanligen angifves såsom den sjette, svagaste linien i holmiums spektrum och i detsamma blott spelar en underordnad rol. De intensivare linierna  $X_a$ ,  $X_\beta$ ,  $X_\gamma$ , o. s. v. förefunnos likväl i brevigthoritens spektrum antingen alldeles icke eller också voro de på sin höjd blott ytterst svagt representerade. Häraf syntes man berättigad till den slutsatsen, att Soret selement X eller

<sup>1)</sup> GERHARD KRÜSS och L. F. NILSON. Denna tidskr. 1887, n:o 5.

holmium ingalunda vore en homogen kropp, utan bestode af åtminstone två grundämnen, af hvilka det ena, nästan utan inblandning af det andra, förekommer bland brevigthoritens jordarter, och att nitratet af detta grundämne i absorptionsspektrum endast gåfve en enda linie  $\lambda=428,7$ .

Denna iakttagelse gaf oss anledning att anställa en utförligare spektralanalytisk granskning af de absorptionsfenomen, som de sällsynta jordarternas nitratlösningar förorsaka. Förutom jordarne ur thorit från Brevig och Arendal undersöktes också wöhleritens, arendals- och ytterby-fergusonitens samt arendals- och hitterö-euxenitens jordarter; dessutom förfogade vi öfver ett rikligt didymmaterial, framställdt ur cerit från Bastnäs, och slutligen hade Prof. CLEVE vänligheten ställa till vår disposition preparat från sina senaste undersökningar öfver didym och samarium.

Denna granskning har ledt till det resultat, att de flesta såkallade sällsynta grundämnen, hvilkas föreningar gifva absorptionsspektra, utan tvifvel måste betraktas såsom sammansatta kroppar. Innan vi meddela de iakttagelser, som ligga till grund för en sådan slutsats, skola vi först lemna en kortfattad redogörelse för vårt tillvägagående vid absorptionsbandens mätning.

Observationerna äro gjorda medelst en nyligen beskrifven universalspektralapparat¹). Vi betjenade oss så godt som uteslutande af ett enkelt 60° prisma med dispersionen  $A-H_2=4°$  18′, och föredrogo, framför användningen af flera prismer eller ett Rutherford's prisma, att vid undersökningen af absorptionsspektra begagna denna ringare dispersion af det skäl, att man på detta sätt fick göra observationerna i ett ljusstarkare spektrum, hvarigenom förhandenvaron af mycket ljussvaga absorptionsband mindre lätt kunde förbises. Dessutom framträda naturligtvis i ett spektrum af ringare dispersion alla linier mera skarpt begränsade, än när det åstadkommes med större prismasystem.

<sup>1)</sup> Gerhard Krüss. Berl. Ber. 19, 2739 (1886).

Absorptionsbandens läge i spektrum bestämdes medelst det fina kors, som med diamant finnes uppdraget på en i instrumentets okularapparat befintlig glasplatta. Detta kors är å ena sidan rörligt för sig genom en med graderad cirkel och index försedd mikrometerskruf, å andra sidan kan det röras på samma gång som instrumentets kikare medelst mikrometerskruf och en derå anbragt stor graderad cirkel med index för hela omlopp. Genom användning af den sist anförda mätinrättningen erhöllos de värden, som i nedan anförda tabeller finnas angifna för de särskilda liniernas våglängder. Mätningarne utfördes enligt den förut använda principen, att bredden och läget för ett absorptionsband vid en viss koncentration af lösningen icke äro företrädesvis karakteristiska, utan fasthellre endast läget af dunkelhetsmaximum i bandet1). Liniekorset inställdes derför ständigt på absorptionsbandets mörkaste region och i fall, då detta till följd af för intensiv absorption icke direkt lät sig göra, utspäddes den föreliggande lösningen derhän, att det band, som skulle undersökas, endast egde en ringa bredd, hvarefter dess dunkelhetsmaximum lät sig noga bestämmas.

Hvad vidare de iakttagna absorptionsliniernas intensitet angår, så lemnas i tabellerna uppgifter om absorptionens relativa grad i spektrallinierna för en och samma lösning, för lösningen af en bestämd fraktion<sup>2</sup>). Att bringa alla de undersökta lösningarne på ett och samma koncentrationsstadium ansågo vi öfverflödigt för det föreliggande ändamålet; det gällde nämligen, såsom man af nedan anförda iakttagelser finner, alltid att fastställa absorptionsbandens relativa intensitet för en och samma lösning. I redogörelsen för våra observationer hafva vi icke betecknat den iakttagna intensiteten med siffervärden af exempelvis 1—10, utan i stället genom ett eller ett par ord gifvit ett, såsom oss synes, bättre uttryck häråt.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) GERHARD KRÜSS. Berl. Ber. 18, 1426; — GERHARD KRÜSS und S. OECO-NOMIDES, ibid. 16, 2051.

<sup>2)</sup> Se nedanför.

Öfversigt af K. Vet.-Akad. Förh. Årg. 44. N:o 6.

Hvad slutligen beträffar omvandlingen af de omedelbart å apparaten aflästa värdena till våglängder, så må här anföras, att vi för beqvämlighetens skull en gång för alla vid en rumtemperatur af + 17° C. hade tarerat vårt instrument i våglängder genom observation af ett större antal FRAUENHOFER's och andra fixa linier och att mätningarna af absorptionsbanden från de föreliggande lösningarna alltid företogos vid samma temperatur 1).

I det följande lemnas nu en redogörelse för framställningen af det undersökningsmaterial, vi begagnat, och de absorptionsfenomen, som i detsamma blifvit iakttagna.

### 1. Thorit från Brevig.

I ett föregående meddelande »om thoriums eqvivalent och atomvigt»2) har redan blifvit visadt, att thoriten från Brevig utom thorjord också innehåller en icke obetydlig mängd andra sällsynta jordarter. Sedan desamma medelst det deri beskrifna förfaringssättet blifvit skilda från thorjorden, löstes deras sulfat i isvatten, fälldes derpå med oxalsyra, hvarvid förhandenvarande jern, mangan och uran stannade i lösningen. Den efter oxalatens glödgning återstående brungula jordblandningen öfverfördes genom upprepad behandling med svafvelsyra och något vatten fullständigt i sulfat, som löste sig i 3-4 delar isvatten. Ur denna vattenlösning fälldes hydraten medelst öfverskjutande ammoniak. Tvättade genom dekantering löste de sig lätt i salpetersyra till en vackert köttröd vätska, som indunstades till torrhet och derpå under någon tid upphettades starkare, så att rikliga nitrösa ångor bortgingo, i afsigt att sönderdela nitraten dels af thorjord, som ännu fanns inblandad, och dels af ceroxid. Vid massans behandling med vatten återstodo dessa oxider i form af olösliga basiska föreningar. Filtratet innehöll åter i

<sup>1)</sup> Se härom: Gerhard Krüss, Ueber den Einfluss der Temperatur auf spektralanalytische Messungen. Berl. Ber. 17, 2732.

<sup>2)</sup> GERHARD KRÜSS och L. F. NILSON. Denna tidskr. 1887, n:o 5.

öfversigt af k. vetensk.-akad. förhandlingar 1887, N:0 6. 365 thoriten från Brevig förekommande didym- och ytterjordar och gaf följande absorptionsspektrum:

Thorit från Brevig.

Läget för hetsmax	dunkel-	Förut obs vågläi		
observe- radt.	beräkn. våglängd.	λ	för	Absorptionsliniernas intensitet.
2354	728,3	728,3	Di	tämligen stark
2381	708,2	708,2	Di	mycket svag
2411	686,0	684,0	Tm	ytterst svag
2420	679,3	679,4	Di	svag
2457	654,1	654,7	Er	svag
2480	640,6	640,4	X	mycket svag
2505	626,1	626,1	Di	svag
2568	591,5	591,5	Di	svag   ligga på en svagare ab-
2596	579,2	579,2	Di	temligen svag sorptionsgrund, som räc ker från $\lambda = 593$ till $\lambda =$
2605	575,4	575,4	$_{ m Di}$	svag $574$ .
2689	539,6		5	mycket svag
2713	531,3	531,3	Di	svag
2721	529,2	530,0	Di	ytterst svag
2740	523,6	523,1	Er	stark
2747	521,6	521,5	Di	mycket svag
2781	512,2	512,2	Di	svag, bred
2872	. 485,9	485,5	X	mycket svag
2888	482,3	482,0	Di	mycket svag, men skarp
2913	476,5	477,7	Sm	svag
2944	469.2	469,0	Di	starkare
2974	462,3	463,2	Sm	svag
3068	445,6	445,1	Di	mycket stark
3076	444,2	444,7	Di	mycket stark
3164	428,7	428,5	X	stark
3240	417,3	416,7	Sm	stark

I denna likasom i alla följande tabeller finnas under rubriken »förut observerad våglängd» anförda de värden, som Lecoq De Boisbaudran<sup>1</sup>) funnit för erbiums absorptionslinier, och me-

<sup>1)</sup> Compt. rend. 88, 1167, 1342; 89, 212, 576.

delvärden för de lägen, som han¹) och Soret²) angifvit för de linier, som tillkomma grundämnet X eller holmium, under det att uppmätningen af samariums linier härrör från Thalen³) och de värden åter, som finnas antecknade för Di, blifvit funna af oss sjelfva för didymmaterial, som förskrifver sig från flera olika mineral. Ehuruväl didymen genom Auer von Welsbach's⁴) undersökning visat sig vara en sammansatt kropp och bestå af »neodym» Nd och »praseodym» Pr, använda vi här icke dessa beteckningar, emedan det visade sig, att såväl det ena som det andra är sammansatt af flera grundämnen. Vi bibehålla derföre tillsvidare tecknet Di för den samling af grundämnen, som hittills ansetts för didym, och hänvisa med afseende på det närmare beteckningssättet för didymens närmare beståndsdelar till hvad nedanför kommer att anföras. Detsamma gäller också med afseende på holmium, thulium o. s. v.

Å didymens absorptionslinier företogo vi ånyo noggranna mätningar af det skäl, att hitintills inga fullt tillförlitliga och särskildt inga fullständiga bestämningar å dem synas föreligga, huru talrika än de uppgifter äro, som deröfver blifvit meddelade. Äfven Auer von Welsbach's arbete, hvars resultat också stöder sig på spektralanalytiska iakttagelser, innehåller ingen noggrann uppmätning af didymens spektrum, utan teckningar, som blott tillnärmelsevis medgifva en jemförelse.

Hvad nu förekomsten af sällsynta jordarter uti brevigthoriten i allmänhet angår, så är det af ofvan meddelade tabellariska sammanställning klart, att i detta mineral utom thorjord också förekommer erbium, Soret's X, thulium, samarium och didym. Vidare iakttogs uti nitratlösningens absorptionsspektrum, om också svagt, så dock tydligt ett band  $\lambda = 539.6$ , som vi icke kunnat identifiera med någon annan i de sällsynta jordarternas absorptionsspektra hittills iakttagen linie.

<sup>1)</sup> Compt. rend. 102, 1009.

<sup>2)</sup> Ibid. 91, 378.

<sup>3)</sup> Denna tidskr. 1883, n:o 7.

<sup>4)</sup> Monatshefte für Chemie 6, 477.

### 2. Thorit från Arendal. 🚡

Om förekomsten af andra sällsynta jordarter än thorjord uti arendalsthorit har, likasom öfver deras förarbetande, ett meddelande redan förut blifvit lemnadt<sup>1</sup>). Sulfatlösningen af de blandade jordarne, som till sist erhölls, mättades fullständigt med kaliumsulfat, hvarigenom man, såsom bekant, skall erhålla ytterjordarne skilda från med kaliumsulfat fällbara oxider. Sedan bådadera blifvit omsatta i nitrat, erhöllos lösningar, som lemnade oss följande absorptionsband:

a. Thorit från Arendal: nitrat af ytterjordar.

Läget för hetsma		Förut observerad våglängd.		
observe- radt.	beräkn. våglängd.	λ	för	Absorptionsliniernas intensitet.
2413	684,4	684,0	Tm	tämligen stark
2455	654,7	654,7	Er	starkare än $\lambda = 684,0$
2592	580,9	579,2	Di	ytterst svag
2682	542,6	542,6	X	svag
2698	535,6	536,3	X	tämligen stark
2721	529,2	530,0	Di	mycket svag
2740	523,6	523,1	$\mathbf{Er}$	stark; starkare än $\lambda = 654,7$
2747	521,6	521,5	Di	svag
2864	488,8	_	5	svag; sammanfaller icke med X-linien = 485,5
2920	474,9	474,5	X	ytterst svag
2943	469,4	469,0	Di	mycket svag. Någon linie motsvarand $\mathrm{Tm}_{\beta}:\lambda=465,3$ stod icke att upptäcke ehuruväl $\mathrm{Tm}_{\alpha}:\lambda=684,0$ var synlintämligen stark»
3028	452,6	453—449	X	stark
3076	$444,_{2}$	444,7	Di	svag
3163	428,9	428,5	X	knappt synlig
3240	417,3	416,7	Sm	tämligen stark

<sup>1)</sup> L. F. Nilson. Denna tidskr. 1883, n:o 7.

b. Thorit från Arendal: nitrat af jordar, fällbara med kaliumsulfat.

Läget för hetsma		Förut obs våglär		
observe- radt.	beräkn. våglängd.	λ	för	Absorptionsliniernas intensitet.
2353	729,0	728,3	Di	mycket stark
2382	707,5	708,2	Di	mycket svag
2419	680,0	679,4	Di	svag
2568	591,5	591.5	Di	ytterst svag
2595	579,6	579,2	Di	mycket stark
2604	575,8	575,4	Di	mycket stark
2712	531,6	531,3	Di	ytterst svag
2740	523,6	523,1	Er	svag
2747	521,6	521,5	Di	stark
2772	514,6	514,6	Di	svag
2780	512,5	512,2	Di	svag
2887	482,5	482,0	Di	stark
2920	474,9	474,5	X	svag
2943	469,4	469,0	Di	stark
2974	462,3	463,2	Sm	ytterst svag
3068	445,6	445,1	Di	stark
3076	444,2	444,7	Di	stark
3163	428,9	428,5	X	mycket svag

Thorit från Arendal innehåller följaktligen likasom mineralet från Brevig så godt som alla de sällsynta jordarter, hvilkas föreningar gifva absorptionsspektra. Vidare iakttogs vid  $\lambda=488,8$  en hittills alldeles obekant linie. Mineralen arendalsthorit och brevigthorit synas alltså hvart och ett innehålla sin nya, hittills icke iakttagna jordart.

Hvad slutligen beträffar den metod, genom hvilken ytterjordarne medelst sulfatlösningens mättning med kaliumsulfat ansetts kunna skiljas från didym- och ceritbaserna, så framgår ur ofvan anförda tabell till full evidens, att på detta sätt de båda serierna endast helt ofullständigt skiljas från hvarandra. De blandade jordarternas sulfatlösning mättades med kaliumsulfat under loppet af flera dagar, så länge någon fällning af dubbelsulfat uppstod. Det oaktadt förefunnos flera, om ock svaga, didymlinier i ytterjordarnes spektrum, och å andra sidan iakttog man i spektrum af de utfällda jordarne en erbium- och två X-linier, en ofullkomlighet i denna metod, som redan vid ett föregående tillfälle blifvit påpekad 1).

### 3. Wöhlerit från Brevig.

I detta mineral hafva hittills hvarken ytterjordar eller ceritmetaller anträffats, ehuru man eger en analys af detsamma, som härrör från Scheerer<sup>2</sup>) och tre från Rammelsberg<sup>3</sup>), enligt hvilka man funnit:

	SCHEERER.	Rammelsberg (medelvärden).
$\mathrm{Nb_2O_5}$	14,47	14,41
$SiO_2$	30,62	28,43
${\rm ZrO_2}$	15,17	19,63
CaO	$26,_{19}$	26,18
FeO	1,91	9
MnO	1,55	2,50
MgO	0,40	
${ m Na_2O}$	8,39	7,78
$\mathrm{H_2O}$	0,20	<del></del>
	98,90	98,93.

De båda sinsemellan öfverensstämmande värdena 98,90 och 98,93 angifva, att analyserna icke varit alldeles fullständiga; också återfanns vid en för några år sedan företagen förarbetning af 1 kilo wöhlerit ungefär 1 proc. sällsynta jordarter i detta mineral. Det dekomponerades med saltsyra och ur den från kisel- och niobsyra befriade lösningen fälldes större delen af zirkonjorden såsom oxichlorid. Filtratet derifrån försattes med oxalsyra i öfverskott, hvarigenom förutom cerit- och ytterjordar äfven i lösningen gångna mindre qvantiteter af niob och zirkon

<sup>1)</sup> L. F. NILSON. Denna tidskr. 1883.

<sup>2)</sup> Pogg. Ann. 92, 242.

<sup>3)</sup> Berl. Akad. Ber. 1871, 589; Berl. Ber. 4, 874.

utföllo. Oxalaten glödgades, oxiderna löstes i salpetersyra, nitraten afdrefvos partielt och behandlades med vatten, hvarvid niobsyra och zirkonjord stannade olösta, under det att lösningen endast höll de starkare, sällsynta baserna i wöhleriten, hvilka användes till följande spektralundersökning.

Wöhlerit från Brevig.

	r dunkel- ximum	Förut obs vågläi	erverad igd	
observe- radt.	beräkn. våglängd.	λ	för	Absorptionsliniernas intensitet.
2354	728,3	728,3	Di	stark
2420	679,3	679,4	Di	svag; Tm-linien $\lambda = 686.4$ icke synbar
2455	654,7	654,7	Er	tämligen stark
2505	626.1	626,1	Di	mycket svag
2568	591.5	591.5	Di	svag
2596	579,2	579,2	Di	stark
2604	575,8	575,4	Di	tämligen stark, svagare än föregående
2688	539,9	-	P	svag, skarpt begränsad; förekommer ock i brevigthorit
2698	535,6	536,з	X	svag
2741	523,3	523,3	Er	stark
2747	521,6	521,5	Di	stark
2773	514,3	514,6	Di	svag
2782	511,9	512,2	Di	mycket svag
2864	488,8	_	P	svag, skarp; sammanfaller icke med X-linien $\lambda=485.6$ , som icke förekommer i spektrum af wöhleritjordarne
2887	482,5	482,0	$\operatorname{Di}$	tämligen stark
2911	477,0	477,7	Sm	svag
2944	469,2	469,0	Di	stark
2975	462,1	462,3	Sm	ytterst svag
3030	452,3	453-449	X	ytterst svag
3068	445,6	445,1	Di	stark
3076	444,2	444,7	Di	mycket stark
3164	428,7	428,5	X	svag, lika med $\lambda = 536,3$
3240	417,3	416,7	Sm	mycket svag

Utom de i Scheerer's och Rammelsberg's analysuppgifter upptagna elementen och utom de i ofvan meddelade tabell förekommande sällsynta grundämnen finnes i wöhlerit också uran; linierna  $\mathrm{Ur}_{\alpha}$ ,  $\mathrm{Ur}_{\beta}$ ,  $\mathrm{Ur}_{\gamma}$ ,  $\mathrm{Ur}_{\delta}$  kunde nämligen tydligt observeras i wöhleritspektrum. De äro dock i uppgifterna ofvanför, likasåväl som i meddelandena öfver thoritspektra eliminerade.

### 4. Cerit från Bastnäs.

Ett material af sällsynta jordarter, vunnet ur cerit från Bastnäs och innehållande didym i ordets gamla betydelse, gaf oss i form af nitrat följande absorptionsband:

a. Cerit från Bastnäs: didym- och samariummaterial.

	r dunkel- ximum	Förut obs våglä		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
observe- radt.	beräkn. våglängd.	λ	för	Absorptionsliniernas intensitet.
2353	729,0	728,3	Di	stark
2405	690,5	-	2	mycket svag
2420	679,3	679,4	Di	tämligen stark
2480	640,6	640,4	X	knappt märkbar
2505	626,1	626,1	Di	svag; upplösbar i två fina linier $\lambda = 623,4$ och $\lambda = 628,8$
2595	579,6	579,2	Di	ytterst stark
2604	575,8	575,4	Di	ytterst stark
2712	531,6	531,3	Di	svag
2735	525,2		ş	svag
2747	521,6	521,5	Di	mycket stark
2772	514,6	514,6	Di	svag
2780	512,5	512,2	Di	svag
2887	482,5	482,0	Di	stark
2911	477,0	477,7	Sm	svag
2943	469,4	469,0	Di	starkare än $\lambda = 482,0$
2970	463,2	463,2	Sm	mycket svag
3076	444,2	444,7	Di	mycket stark
3135	<b>4</b> 3 <b>4</b> ,0	-	ş	mycket svag
3163	428,9	428,5	X	svag
3240	417,	416,7	Sm	svag

Det didymmaterial, Di = 142,5, som Prof. CLEVE hade vänligheten ställa till vårt förfogande, gaf ett med det ofvanstående fullkomligt identiskt spektrum. Anmärkningsvärdt är, att så i det ena som det andra materialet tre om ock svaga linier, nämligen  $\lambda = 690,5, 525,2$  och 434,0 iakttagits, som icke kunna identifieras med några andra hittills observerade absorptionslinier. Den möjliga förklaringsgrunden härtill, att dessa tre linier hittills undandragit sig iakttagelse, emedan man måhända vid undersökningen användt för ringa koncentration eller ett icke nog tjockt vätskelager, är icke antaglig, alldenstund vi, enligt i detta meddelande förekommande tabeller, hade tillfälle att iakttaga spektra, i hvilka andra, eljest svaga didymlinier framträdde tämligen starka, utan att likväl de tre anförda linierna voro synliga. Det synes derföre såsom om såväl didymmaterialet från Bastnäs som Cleve's didympreparat, utom Sm, X och didym i ordets vanliga bemärkelse, skulle innehålla ett annat element i ringa mängd, hvars nitratlösning gifver absorptionslinierna  $\lambda = 690,5, 525,2$  och 434,0. I andra mineral hafva vi icke återfunnit detta grundämne.

### 5. Samarium- och »praseodym»-material.

Samariummaterialet härstammade ur flera mineral och höll ett Sm af atomvigten 150,0 samt åstadkom i nitratlösning följande absorptionsspektrum:

a.	Samar	rium	preparat,	CLEVE.

Läget för dunkel- hetsmaximum Förut obs våglä				
observe- radt.	beräkn. våglängd.	λ	för	Absorptionsliniernas intensitet.
2595	579,6	579,2	Di	svag
2604	575,8	575,4	Di	mycket svag
2645	558,7	559—556	Sm	svag
2725	528,1	530,0	$\mathbf{Di}$	ytterst svæg
2749	521,0	521,5	Di	ytterst svag
2825	500,4	501,5-497	Sm	tämligen stark

Läget för dunkelhets- maximum		Förut observe- rad våglängd		
observeradt.	beräkn. våglängd.	λ	för	Absorptionsliniernas intensitet.
2863	489,1		P.	mycket svag
2882—2920	483—475	486 - 472	$_{\mathrm{Sm}}$	ytterst stark
2970	463,3	466460	Sm	mycket stark och skarp
3030	452,9	453—449	X	ytterst svag
3080	443,5	444,7	Di	stark, men utan skarp begränsning
3240	417,4	416,7	Sm	mycket svag
3300	409,0	409,0	Sm	svag

Praseodymnitratet var också framställdt ur blandade mineral och lemnade i likhet med AUER VON WELSBACH's preparat en grön lösning. Dess spektrum var följande:

### b. Praseodympreparat, CLEVE.

	r dunkel- ximum	Förut observerad våglängd		
observe- radt.	beräkn. våglängd.	λ	för	Absorptionsliniernas intensitet.
2353	729,0	728,3	Di	stark
2420	679,3	679,4	Di	knappt märkbar
2568	591,5	591,5	Di	svag, bred
2595	579,6	579,2	Di	stark
2604	575,8	575,4	Di	tämligen stark
2712	531,6	531,3	Di	knappt synlig
2747	521,6	521,5	Di	tämligen stark och skarp
2780	512,5	512,2	Di	svag, bred, dimmig
2887	482,5	482,0	Di	mycket skarp och intensiv, men smal
2943	469,4	469,0	Di	tämligen stark
3076	444,2	444,7	Di	mycket stark

### 6. Fergusonit från Arendal och Ytterby.

För en tid sedan meddelade vi¹), att vid en undersökning öfver jordarterna och niobsyran i fergusonit tämligen ansenliga

<sup>1)</sup> Denna tidskr. 1887, n:o 5.

mängder af sällsynta jordarter erhållits. Detta material, som härstammade ur 2 kg. fergusonit från Arendal, uppdelades genom nitratens itererade partiela afdrifning i 12 särskilda fraktioner, hvilka innehöllo jordarne, ordnade efter graden af deras basicitet. Nitratlösningarne af dessa tolf fraktioner gifva nu mycket olika spektra och det är af intresse att se, huruledes den relativa intensiteten hos absorptionsbanden från de särskilda fraktionerna vexlar; redan af följande tabeller synes framgå, att flera hittills såsom kemiska grundämnen betraktade kroppar i sjelfva verket bestå af flera komponenter.

a. Fergusonit från Arendal.

kilda fraktionerna.	m 4. Fraktion 5.	mycket svag   tāmligen stark   frakt.3	30
	Fraktion		yfterst svag
intensitet i de särs	Fraktion 3.		mycket svag
Absorptionsliniernas intensitet i de särskilda fraktionerna	Fraktion 2.	the transport of the tr	nier i denna frakt.
	Fraktion 1.	stark ytterst svag mycket svag starkare ytterst svag mycket stark stark svag tämligen stark stark, men svagare än \$\lambda = 523,1\$ svag tämligen stark stark stark stark svag mycket svag mycket svag mycket svag svag svag svag svag svag svag svag	
erverad	för	EUR KEUN KEUN KUNUK KA	
Förut observ våglängd	Ϋ́	728.3 708.2 684.0 679.4 679.4 5791.5 5791.5 575.4 575.4 575.4 575.4 523.1 523.1 523.1 521.5 474.5 474.5 463.2 463.2 463.2 463.2	9
Läget för dunkel- hetsmaximum väglängd	beräkn. våglängd.	728.3 688.3 679.5 679.5 599.6 575.6 575.6 575.6 575.9 642.3 444.6 485.9 484.6 485.9	•
Läget för hetsma	observe- radt.	2354 2382 2482 2456 2456 2556 2566 2682 2682 2740 2747 2782 2980 2747 2782 2980 2747 2747 2747 2747 2747 2747 2747 274	0

a. Fergusonit från Arendal, fortsättning.

	12.	nbar 
	Fraktion 12.	knappt synbar
	Fraktion 11.	svag mycket svag mycket svag mycket svag svag svag band band
fraktionerna.	Fraktion 10.	svagare svagare mycket svag svagare svagare
tet i de särskilda	Fraktion 9.	tämligen stark svagare  = frakt. 7  A=542,6 ärännu starkare än \( \lambda = 536,3; \) båda li- nierna svaga tämligen svag mycket svag mycket svag  = föregående svagare
Absorptionsliniernas intensitet i de särskilda fraktionerna	Fraktion 8.	tämligen stark = frakt. 7
Absorpti	Fraktion 7.	starkare än i 6 tämligen svag  båda linierna lika starka tämligen stark svag tämligen stark  = fraktion 6 ytterst svag mycket svag
	Fraktion 6.	Di
erve- ängd	för	SX X S D X X D D D D D D D D D D D D D D
Förut observe- rad våglängd	7	728,8 708,8 679,4 679,4 654,7 501,5 575,4 575,4 575,4 575,5 474,5 463,8 463,8 463,8 463,4 444,7 444,7 444,7 444,7 444,7 444,7 444,7 444,7 444,7 444,7 444,7 444,7 444,7 444,7 446,5 446,7 44

### ÖFVERSIGT AF K. VETENSK.-AKAD. FÖRHANDLINGAR 1887, N:o 6. 377

De jordar, som erhöllos ur 1,5 kg. fergusonit från Ytterby, uppdelades deremot icke i särskilda fraktioner genom nitratens afdrifning, utan undersöktes tillsammans med följande resultat:

b. Fergusonit från Ytterby.

Läget för dunkel- hetsmaximum		Förut observerad våglängd				
observe- radt.	beräkn. våglängd.	λ	för	Absorptionsliniernas intensitet.		
2353	729,0	728,3	Di	tämligen stark		
2420	679,4	679,4	Di	ytterst svag		
2456	654,2	654.7	Er	tämligen stark		
2480	640,6	640,4	- X	tämligen svag		
2505	626,1	626,1	Di	ytterst svag		
2567	592,0	591,5	Di	ganska svag		
2595	579,6	579,2	Di	mycket stark		
2606	575,0	575,4	Di	stark		
2682	542,6	542,6	X	tämligen stark		
2699	535,3	536,3	X	lika stark som föregående		
2705	533,6	_	5	svag, men skarp		
2740	523,6	523,1	Er	mycket stark		
2747	521,6	521,5	Di	stark		
2782	512,1	512,2	$\operatorname{Di}$	svag		
2872	485,9	485,5	X	stark		
2920	474,9	474,5	X	mycket svag		
2943	469,4	469,0	$_{ m Di}$	knappt märkbar		
2974	462,3	463,2	$\mathbf{Sm}$	mycket svag		
3023	452,6	453-449	$\mathbf{X}$	ytterst stark; starkast i hela spektrum		
3076	444,2	444,7	Di	mycket svag		
3163	428,9	428,5	X	svag		
3240	417,3	416,7	Sm	stark		

I ytterbyfergusonitens spektrum förekomma flera linier, tillhörande dels didym och dels Soret's jord X, hvilka linier icke aterfunnits i spektra af arendalsfergusonitens jordar. Å andra sidan förekom i arendalsmineralet en icke obetydlig mängd thulium, som deremot ej kunde iakttagas i ytterbyfergusoniten. I

spektrum af jordarne från det senare mineralet förefanns vidare en linie  $\lambda=533,6$ , som dessutom endast blifvit af oss observerad i absorptionsspektrum af jordar ur euxenit från Hitterö, utan att vi kunnat identifiera densamma med någon annan för de sällsynta jordarternas nitrat hittills känd karakteristisk linie.

### 7. Euxenit från Hitterö och Arendal.

Vid föregående arbeten öfver ytterbin, ytterbiums atomvigt¹) och scandium²) hade flera kilo jordar ur euxenit (æschynit?) från Hitterö (erhållen af Prof. WAAGE) och Arendal blifvit förarbetade och vi underkastade äfven dem en noggrann spektralanalytisk granskning. De blandade nitraten hade uppdelats i en mängd fraktioner genom partiel afdrifning; hvar och en i det följande såsom fraktion eller serie betecknad lösning hade på detta sätt erhållits genom 6—7 eller än flera särskilda afdrifningar, så att flera hundra dekompositioner af nitraten sålunda hade blifvit gjorda.

<sup>1)</sup> L. F. Nilson. Denna tidskr. 1879 n:o 3, 1880 n:o 6.

<sup>2)</sup> L. F. NILSON. Ibid.

a. Euxenit från Hitterö. (Aeschynit?)

netsma	hetsmaximum	våglängd	hetsmaximum våglängd		Absorptions	liniernas intensite	Absorptionsliniernas intensitet i de särskilda fraktionerna.	fraktionerna.	
observe- radt.	beräkn. våglängd.	,4	för	Fraktion 1.	Fraktion 2.	Fraktion 3.	Fraktion 4.	Fraktion 5—6.	Fraktion 7.
2353	729.0	728.3	ă	stark	tämligen stark	tämligen stark	tämligen stark	tämligen stark	tämligen svag
2413	684,4	684,0	Tm	Svag	svag	svag	svag	svag	svag
2419	0.089	679,4	Di	stark	tämligen svag	svag	mycket svag		Proposet weekly
2456	654,2	654,7	Er	ytterst svag	mycket svag	mycket svag	ytterst svag	ytterst svag	Kuappe markoa
2480	640,6	640,4	×				inychet svag	SA CERT	C.
2505	$621,_{1}$	621,1	D:	svag	mycket svag	mycket svag			
2568	591.5	591,5	ä	tämligen svag	tämligen svag	svag	ytterst svag		
595	579,6	579.2	D.	mycket stark	mycket stark	myeket stark	stark	stark	svag
604	575.8	575.4	Di	mycket stark		stark	svag.	svag	mycket svag
2682	542,6	542.6	X	ytterst svag	ytterst svag	mycket svag	mycket svag	mycket svag	ytterst svag
869	535.5	536.3	×	fämligen svag	tämligen svag	svag	Seas	mycket svag	mycket svag
202	533.6		a.	,			mycket svag	SVag	tamligen stark
740	523.6	523.1	된.	vtterst stark	stark	stark	stark	stark	tamingen stark
747	521.6	521.5	Di	stark	tämligen stark	tämligen stark	svag	svag	mycket svag
280	512.5	512.2	ij	mycket stark		tämligen svag	svag	mycket svag	knappt markbar
872	485.9	485.5	X					svag	svag.
887	482.5	482,0	Di	mycket stark	tämligen stark	tämligen svag	svag	mycket svag	mycket svag
911	477,0	477,7	Sm	stark	tämligen stark	tümligen stark	svag	mycket svag	mycket svag
056	474.9	474,5	×						Sand
313	469.4	469,0	Di	stark	tämligen svag	ytterst svag	mycket svag	mycket svag	mycket svag
974	462.3	463.2	Sin	stark	stark	stark	stark	stark	tamingen stark
3030	452,0	453 - 449	X		!	stark	mycket stark	mycket stark	mycket stark
3076	444,2	444.7	D.	mycket stark	stark	svag	mycket svag	-	
3163	428,9	428,5	X	stark	tämligen stark	tämligen stark	tämligen svag	30.18	8Vag
080	1			1. 4 . 4	marroles totale	Justo tolour	muchot atoric	otor.	tam leen stark

# a. Euxenit från Hitterö, fortsättning.

	Fraktion 34-43.	ytterst svag	nappt märk-	bar knappt synbar stark	ytterst svag	stark svagare än $\lambda$	ytterst svag	ytterst svag mycket svag
	Fraktion 29-33.	ylterst svag ytterst svag ytterst svag tämligen stark lämligen stark lämligen stark lämligen stark	knappt märk- k	ot synbar	ytterst svag		syagan an m = 485,5 ytterst syag y ytterst stark y	
aktionerna.	Fraktion 25—28.	ytterst svag	knappt märk-	$\begin{array}{c c} \text{Dar} \\ \text{ytterst svag} \\ \text{starkare "in" } \\ \text{stark} \\ \text{== 640,4} \\ \end{array}$	mycket svag	tämligen stark stark tämligen svag tämligen stark	mycket svag	knappt märk- knappt märk- bar mycket svag mycket svag
de särskilda fr	raktion 17—24.	ytterst svag tämligen stark	snappt märkbar	ytterst svag starkare än $\lambda$ == 640,4	mycket svag	tämligen stark	mycket svag	ytterst svag mycket svag
Absorptionsliniernas intensitet i de särskilda fraktionerna	Fraktion 10—11. Fraktion 12—16. Fraktion 17—24	mycket svag	knappt märkbar knappt märk- knappt märk- knappt märk-	stark, än Å		tämligen stark tämligen stark	svag 	ytterst svag   1
Absorptionslini	Fraktion 10—11.	mycket svag mycket svag famligen stark	knappt märkbar	ytterst svag tämligen stark			ytterst svag	ytterst svag
	Fraktion 9. I	svag mycket svag svag svag svag mycket svag mycket svag mycket svag amligen stark	ytterst svag	mycket svag mycket svag tämligen stark tämligen stark	tämligen stark tämligen stark tämligen svag	tämligen stark tämligen stark tämligen stark tämligen stark tämligen stark tämligen stark	ytterst svag knappt synbar ytterst stark	mycket svag mycket svag tämligen stark tämligen svag
1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	Fraktion 8.	svag svag mycket svag tämligen stark	mycket svag ytterst svag	mycket svag tämligen stark	tämligen stark	tämligen stark	ytterst svag svag mycket stark	mycket svag tämligen stark
erverad	för	ig ka ka ja	ΧÜΧ	×	D D E	X Sm X	S <sub>m</sub>	_
Förut observerad våglängd	7	728,3 684,0 679,4 654,7 640,4 621,1 591,5	575,4 542,6	536,3 (533,6)	523,1 521,5 512,2	482,5 482,0 477,7 474,5	469,0 463,2 453—449	428,5

### öfversigt af k. vetensk.-akad. förhandlingar 1887, N:o 6. 381

I nära sammanhang med det sist anförda materialet står en holmiumrik nitratlösning, som också undersöktes och som erhållits genom en betydande mängd afdrifningar af de ofvan anförda fraktionerna 5—43 af Hitterö-euxenit-jordarne likasåväl som ur annat holmiumrikt material af olika härstamning.

Holmium material.

	r dunkel- ximum	Förut observerad våglängd		Absorptionaliniannes inter-it-t
observe- radt.	beräkn. våglängd.	λ	för	Absorptionsliniernas intensitet.
2353	729,0	728,3	Di	tämligen stark
2455	654,7	654,7	Er	svag, bred
2480	640,6	640,4	X	stark
2682	542,6	542,6	X	fin och skarp
2688	539,0	;	5	svag, men skarp
2698	535,5	536,3	X	stark
2740	523,6	523,1	Er	svag, skarp
2747	521,6	521,5	Di	svag, bred
2872	485,9	485,5	X	stark
2887	482,5	482,0	Di	knappt märkbar
2920	474,9	474,5	X	tämligen stark
2943	469,4	469,0	Di	mycket svag, skarp
3030	452,0	<b>4</b> 53— <b>44</b> 9	X	ytterst stark
3163	428,9	428,5	X	svag
3240	417,3	416,7	Sm	mycket stark

Äfven i detta holmiummaterial kunde den hittills icke med någon förut bekant linie identifierade:  $\lambda=539$  iakttagas; en linie, som vi dessutom observerat vid undersökning af thorit och wöhlerit från Brevig.

b. Euxenit från Arendal.

	-	
	Fraktion 6.	medelstark tämligen svag stark svag stark ytterst svag stark ytterst stark tämligen stark tämligen stark tämligen stark svag svag svag
raktionerna.	Fraktion 5.	svag svag svag mycket svag stark stark stark mycket svag trank mycket svag tranligen stark mycket svag tranligen stark mycket svag svag svag
i de särskilda fi	Fraktion 4.	svag stark svag svag mycket svag stark stark mycket stark tämligen stark
Absorptionsliniernas intensitet i de särskilda fraktionerna	Fraktion 3.	svag stark
Absorptionsl	Fraktion 2.	tämligen stark mycket svag ytterst svag stark mycket svag stark fämligen stark
	Fraktion 1.	stark  ytterst svag mycket svag mycket svag tämligen svag mycket stark stark tämligen stark
rverad 5d.	för	S N N N N N N N N N N N N N N N N N N N
Läget för dunkel- Förut observerad hetsmaximum	7	728, 3 679, 4 679, 4 679, 4 654, 0 679, 4 650, 1 671, 1 67
dunkel- imum	beräkn. våglängd.	7229,0 6835,2 6835,2 6654,0 6624,0 6821,1 6821,1 6821,1 6821,2 68
iget för dunk hetsmaximum	bserve- radt.	2353 2353 2415 2419 2419 2419 2505 2505 2505 2683 2683 2740 2747 2683 2683 2683 2683 2740 2747 2750 2750 2750 2750 2750 2750 2750 275

# b. Euxenit från Arendal, fortsättning.

	4		50	20 E	56)
	Fraktion 14.	stark	svag	mycket svag stark tämligen star	mycket svag
The state of the s	Fraktion 13.	ytterst svag stark	tamligen svag	svng stark ————————————————————————————————————	tämligen stark
fraktionerna.	Fraktion 11. Fraktion 12.	yfterst svag ytterst svag stark	mycket svag ytterst svag ytterst svag ytter	mycket svag ytterst svag stark	rätt stark mycket svag
i de särskilda	Fraktion 11.	mycket svag mycket svag starkare än $\lambda$ == 654,7	(ämligen stark mycket svag	mycket svag stark	stark 8vag
Absorptionsliniernas intensitet i de särskilda fraktionerna.	Fraktion 10.	svag mycket svag stark,likastark som Er-lini- en $\lambda$ ==654,7	tämligen stark mycket svag	stark svag stark tämligenstark,	stagane anna 452,6
Absorptionslinic	Fraktion 9.	tämligen svag mycket svag stark	stark mycket svag	stark stark stark mycket stark	mycket svag mycket svag mycket stark svag
	Fraktion 8.	tämligen svag tämligen svag ytterst svag mycket svag tämligen stark	stark mycket svag	stark stark stark stark stark stark stark stark stark stark=7.452,6 mycket stark	svag mycl svag mycl ytterst stark mycl svag ytterst svag tämligen stark svag
	Fraktion 7,	medelstark tämligen stark	stark ytterst svag mycket svag knappt märkbar	stark, starkarean \$\lambda = 596,3\$  tamligen stark  mycket stark   stark	tämligen svag svag ytterst stark svag mycket svag stark
rverad	för	Di P Tm	ÄÄNÄÄÄÄ;	NDDEN N	Sm X X X X X X X X X X X X X X X X X X X
Förut observerad våglängd	7	728,3 (716,4) 684,0	6540,4 6540,4 621,1 5770,2 7770,2 7770,2 7770,2	5286,3 5283,1 521,5 512,2 485,5	482,0 474,5 469,0 463,2 453-449 444,7 428,5 416,7

Slutligen äro också i och för studiet af komponenterna till erbium och thulium följande mätningar ytterbin genom nitratens afdrifning, dels af de anförda euxenitjordarne från Hitterö, dels af annat material ur af några moderlutar af intresse. De utgöras af syrupstjocka nitratlösningar, erhållna vid framställning af ren flera olika mineral.

c. Moderlutar från ytterbinframställning.

	Serie 66-67.		knappt märkbar	-	special stay take	Additional distances and		Annual Association of the Control of	
serierna.	Serie 63—65.	Auto da Automotione	ytterst svag					manager also per	
Absorptionsliniernas intensitet i de särskilda sericrna.	Serie 61—62.	***************************************	mycket svag		,	, man and a second	1		knappt märkbar
nsliniernas intens	Serie 47—53. Serie 54—60.		tämligen svag	knappt skönjbar			{		ytterst svag
Absorptio	Serie 47—53.	ytterst svag	stark	ytterst svag		knappast synlig			svag, skarp
	Serie 41—46.	mycket svag	stark	ytterst svag	knappt synbar	mycket svag	ytterst svag	knappt märkbar	Tm tämligen stark
erverad	för	a.,	$T_{\rm m}$	Er	X	Er	X	X	Tm
Förut observe våglängd	·~		684,4	654,7	542,6	523,1	485,5	474,5	465,0
Läget för dunkel- hetsmaximum våglängd	beräkn. våglängd.	716,4	684,4	654,7	542,6	523,6	485,9	474 9	464,9
Läget för hetsma	observe- beräkn. radt. våglängd	2394	2413	2455	3682	2740	2872	5920	5963

### H.

Såsom i förra delen af detta meddelande blifvit anfördt, trängde sig redan vid undersökningen af thoritvarieteternas jordar den förmodan på oss, att grundämnen sådana som Soret's X, thulium och slutligen det nutida erbium ingalunda kunde vara enkla kemiska element. Ännu under förra årtiondet ansågs den gamla erbinjorden vara oxiden af ett enkelt element; numera känner man, att densamma i sjelfva verket bestod af scandin, ytterbin, thulin, erbin, terbin, Soret's X och ytterjord.

Med stöd af det här förut meddelade rika observationsmaterialet tro vi oss nu med tämligen hög grad af sannolikhet kunna uppvisa, att äfven de erbinjordar, hvilkas nitrat gifva absorptionsband, icke äro homogena kroppar, utan fastmera måste anses 'såsom oxider af särskilda grundämnen. Då detta resultat tydligast framgår genom ett närmare aktgifvande på uppträdandet eller försvinnandet af de särskilda linier, som karakterisera Soret's X eller holmium, så göra vi början med en redogörelse för

I. Komponenterna i Soret's X eller holmin. Nitratet af Soret's X eller af holmium, såsom det af Cleve blifvit benämndt, gifver enligt Soret's mätningar i den synbara delen af spektrum följande absorptionsband:

Holmiumspektrum enligt Soret:

 $\lambda$  753 faible 474.5 très faible et nébuleuse 4640.4 536.3 très caracteristiques 485.5.

I stället för  $\lambda=430$ ,0 fann Lecoq de Boisbaudran<sup>1</sup>)  $\lambda=427$ ,5. Sjelfva hafva vi nästan utan undantag funnit  $\lambda=428$ ,5, ett värde för denna holmiumlinie, som på grund deraf städse blifvit insatt i tabellerna härofvan. Samma linie har

<sup>1)</sup> Compt. rend. 102, 1005.

upprepade gånger förut blifvit angifven tillkomma didym och uppförts i didymens absorptionsspektrum. Såsom af det föregående och af hvad här ytterligare kommer att anföras torde vara tydligt, beror detta derpå, att både didymen och holmium äro sammansatta kroppar, hvilkas närmare komponenter förekomma jemte hvarandra i mineralriket. Vi beteckna denna linie  $\lambda=428,5$  utan tvifvel riktigare såsom tillhörande holmium af det skäl, att hon städse förefinnes i spektrum af holmiumnitrat, äfven om detta vunnits efter hundratals gånger upprepade afdrifningar af de blandade nitraten, och i följd deraf i öfrigt icke har att uppvisa en enda af de hittills med Di betecknade banden. Ett dylikt material är nämligen fullständigt fritt från didym.

Vidare iakttogo vi, att vid  $\lambda=542.6$  en linie nästan alltid var förhanden i spektrum, såsnart annars holmiumlinier voro märkbara deri. Det nämnda bandet  $\lambda=542.6$  återfinnes i thorit från Arendal, i fergusonit från Arendal och Ytterby, i euxenit från Hitterö och Arendal likasom ock i moderlutar vunna vid förarbetande af flera olika mineral. Den kropp, för hvilken denna linie är kännetecknande, medföljde alltid i de fraktioner, hvari holmium anrikades, och vi hafva deraf anledning att tillsvidare beteckna densamma med X i likhet med de öfriga holmiumbanden.

Under loppet af förra året meddelade Lecoq de Boisbaudran<sup>1</sup>), att han genom flere hundra gånger repeterad fraktionerad fällning af ett holmiummaterial medelst ammoniak och kaliumsulfat lyckats uppdela Soret's X i två grundämnen, det egentliga holmium och »dysprosium». Spektrum af detta holmiumnitrat visade banden  $\lambda=640,4$  och 536,3 mycket starka, under det de andra X-linierna deri endast förekommo mycket svaga; dysprosiumnitratet gaf deremot de andra linierna i holmiumspektrum vida tydligare. Han betecknar dysprosiumbanden, ordnade efter deras relativa intensitet, på följande sätt:

<sup>1)</sup> Compt. rend. 102, 1004.

 $\lambda$   $\mathrm{Dy}_{\alpha} = 451,5$   $\mathrm{Dy}_{\beta} = 475,0$   $\mathrm{Dy}_{\gamma} = 756,5$   $\mathrm{Dy}_{\delta} = 427,5.$ 

Såsom af tabellerna härofvan synes, är holmium i sjelfva verket icke någon homogen kropp, men den innehåller likvisst mer än två särskilda komponenter, eller med andra ord Lecoq DE Boisbaudran's holmium och dysprosium äro likaledes sammansatta kroppar.

Om vi till en början taga i närmare ögonsigte det spektrum, som jordarne ur brevigthoriten gifvit oss, så visar det sig, att af alla X-linier blott en enda, nämligen  $\lambda = 428,5$  var stark, under det  $\lambda = 640,4$  och 485,5 blott uppträdde mycket svaga. I dysprosiums spektrum är  $\lambda=428,5$  den fjerde svagaste linien, af Lecoq DE BOISBAUDRAN betecknad med Dyδ. Om nu dysprosiumnitrat innehölle en homogen kropp, så måste naturligtvis, ifall Dyd visar sig stark, såsom fallet är i brevigthoritspektrum, äfven Dy, Dyβ och Dya framträda med desto större intensitet deri. Detta var dock för ingen del händelsen; hvarken vid  $\lambda = 451.5$  eller vid 475,0 eller 756,5 kunde några X-linier iakttagas. Det såkallade dysprosium består i följd häraf åtminstone af två grundämnen; för det enas nitratlösning är bandet λ = 428,5 ensamt kännetecknande, under det att det andra förorsakar absorption vid  $\lambda = 451.5, 475.0, 756.5$ . Då dessa linier icke förefunnos i spektrum af brevigthoritens jordar, så förekommer denna del af Lecoq DE BOISBAUDRAN'S dysprosium öfverhufvud icke i detta mineral. Likaledes iakttogo vi i det af cerit från Bastnäs framställda didymmaterialet af alla för dysprosium egendomliga linier blott  $Dy_{\delta} = 428,5$ . Äfven här hade alltså naturen sjelf afsöndrat den ena delen af LECOQ DE BOISBAUDRAN'S dysprosium för sig, hvilkens närvaro i den blandning af jordarter, som Soret belade med benämningen X, gaf anledning till uppträdandet af en absorptionslinie vid  $\lambda = 428,5$  i holmiumspektrum.

Vidare observerade vi Lecoq de Boisbaudran's Dyβ-linie vid  $\lambda = 475,0$  i det material, som fälldes ur arendalsthoritjordarne med kaliumsulfat, och i de moderlutar, som erhöllos vid framställning af ren ytterbin serierna 41-46, utan att likväl Dyalinien, som dock måst uppträda ännu starkare, ifall Dyα och Dyβ verkligen tillhörde en homogen kropp, dervid lät sig märka. Att  $\lambda = 475,0$  och 451,5 tillkomma två särskilda grundämnen, följer vidare deraf, att i spektrum af arendalseuxeniten  $\lambda = 474,5$ i fraktionerna 5 till 10 hastigt aftager i intensitet, för att slutligen alldeles försvinna, medan  $\lambda = 453-449$  eller Dy<sub>a</sub> alltjemt. visade sig ytterst stark och i sjelfva verket utgjorde det intensivaste bandet i hela spektrum. Den förra linien  $\lambda = 474,5$  tillhör ett nitrat, som, enligt hvad fraktionsförsöken tydligen bevisa, innehåller en oxid af svagare basilitet än det förra nitratet, hvilket är utmärkt af linien  $\lambda = 451,5$ . Det senare synes förekomma fullständigt fritt från det förra och i tämligen stor mängd i fraktionerna 11, 12 och 13 af arendalseuxeniten.

Lecoq de Boisbaudran's linier  $\mathrm{D}\mathrm{y}_{\alpha}$ ,  $\mathrm{D}\mathrm{y}_{\beta}$  och  $\mathrm{D}\mathrm{y}_{\delta}$  tillhöra sålunda tre olika grundämnen;  $\mathrm{D}\mathrm{y}_{\gamma}$ -linien  $\lambda=756,5$  hafva vi hittills icke studerat, i följd deraf att våra iakttagelser mestadels företogos vid artificiel belysning (lampljus).

Hvad X-linien vid  $\lambda=485,5$  beträffar, så iakttogs den svag men dock fullt tydlig i spektrum af brevigthorit och af moderlutarne från ytterbinberedningen, utan att Dy- eller X-linierna vid  $\lambda=474,5$  och 451,5 eller resp. vid  $\lambda=451,5$  och 428,5 kunde observeras. Äfven X-linierna  $\lambda=542,6$  och 536,3 voro icke förhanden i brevigthoritspektrum, i trots deraf att  $\lambda=485,5$  visade sig deri. Lägger man nu dertill, att i fraktionerna 6-9 af arendalsfergusoniten  $\lambda=485,5$  uppträdde tämligen stark, utan att  $\lambda=640,4,\ 474,4$  och 428,5 voro synbara deri, så framgår häraf, att uppträdandet af denna X-linie alldeles icke behöfver vara bundet vid förekomsten af någon annan X-linie och att den kropp, hvars närvaro föranleder uppkomsten af linien  $\lambda=485,5$ , i sjelfva verket till dels förefinnes skild från de öfriga

öfversigt af k. vetensk.-akad. förhandlingar 1887, N:o 6. 389

komponenterna af Soret's X i de särskilda mineralen och i de undersökta jordartfraktionerna.

Holmium i inskränktare bemärkelse gifver i nitratlösning enligt Lecoq de Boisbaudran två karakteristiska absorptionsband, nämligen  $\lambda=640.4$  och 536,3. Äfven detta holmium måste i det minsta bestå af två grundämnen, enär  $\lambda=640.4$  säkert om ock svagt iakttogs i spektra af brevigthorit och cerit från Bastnäs, utan att  $\lambda=536.3$  var förhanden; å andra sidan var linien  $\lambda=536.3$  delvis till och med stark uti spektra af ytterjordarne i arendalsthorit, af wöhlerit, af fergusonit, i de första fraktionerna af arendalseuxenit, utan att vid  $\lambda=640.4$  den ringaste antydning förefanns till närvaron af det element, som karakteriseras af detta senare absorptionsband.

Slutligen visar det sig dessutom att X-linien vid  $\lambda=542,6$  blifvit iakttagen utan att:

- $\lambda = 428,5$  (se: fergusonit från Arendal, frakt. 5—11, och moderlutar från ytterbinberedningen ser. 41—46),
- $\lambda = 453-449$  (se: euxenit från Hitterö frakt. 1—2 och moderlutar från ytterbinberedningen ser. 41—46),
- $\lambda = 474,5$  (se: fergusonit från Arendal frakt. 6—11),
- $\lambda=485,5$  (se: ytterjordar ur arendalsthorit, euxenit från Hitterö frakt. 1—4, euxenit från Arendal frakt. 1—2),
- λ = 536,3 (se: fergusonit från Arendal frakt. 10—11, euxenit från Arendal frakt. 13—14 och moderlutar från ytterbinberedningen ser. 41—46),
- $\lambda=640,4$  (se: ytterjordar ur arendalsthorit, fergusonit och några frakt. af euxenit från Arendal, moderlutar från ytterbinberedning ser. 41-46),

i de anförda fallen samtidigt voro synliga i spektrum. Uppträder linien  $\lambda=542,6$ , såsom händelsen är i fraktionerna af euxenit från Hitterö och i holmiummaterialet, tillsammans med alla andra X-linier, så visar hon sig i förhållande till dem alltid mycket svag. Så mycket starkare måste då de öfriga X-linierna eller en af dem samtidigt framträda, när  $\lambda=542,6$  visar sig, om denna linie och en annan X-linie verkligen vore betin-

gade af den absorption, som förorsakas af en homogen kropp. Då detta emellertid allsicke är fallet, och uppträdandet af  $\lambda=542,6$  enligt de anförda exemplen icke är bundet vid framträdandet af någon annan X-linie i spektrum, så måste man också följdriktigt sluta, att denna linie är egendomlig för nitratet af ett särskildt element, som med holmiums öfriga komponenter delar den för dem alla gemensamma egenskapen, att dess nitrat blott förorsakar en enda linie i absorptionsspektrum.

Hvad nu vidare beträffar benämningen af de särskilda delar af Soret's jord X, som här förut blifvit uppvisade och karakteriserade, så afstå vi från att belägga dem med särskilda namn, utan vilja tillsvidare beteckna dem på annat sätt. Namnet »dysprosium» måste väl falla bort, enär det blott betecknar en sammansatt kropp; af samma skäl också »holmium», så mycket hellre som Cleve så kallade hela den blandning af jordmetaller, hvilka äro liktydiga med Soret's X och Lecoq de Boisbaudran senare gifvit samma namn åt blott en del af dem. Om man i otid belägger kroppar, hvilka möjligen än vidare kunna uppdelas, med namn af nya element, så kan man med tiden alltför lätt gifva anledning till förvillelser i de sällsynta elementens beteckningssätt.

Fördenskull anse vi oss böra följa Marignac's föredöme, hvilken vid angifvandet af karaktererna för den nyfunna jordarten  $Y_{ii}$  yttrar: »Je ne juge pas nécessaire de donner encore un nom à cette nouvelle terre; il en sera temps lorsqu'on sera certain de l'avoir à l'état de pureté et que l'on aura réussi à la préparer en quantité suffisante pour faire une étude un peu complète de ses sels» 1). Anslutande oss till detta uttalande föreslå vi, att Soret's ursprungliga beteckning X bibehålles och att de särskilda komponenterna i denna jordblandning må betecknas på följande sätt:

Elementens tecken.	Karakteristisk linie i spektrum af nitratlösningen. $\hat{\lambda}$
$\mathbf{X}_{lpha}$	$640,_{4}$
$\mathbf{X}_{eta}$	$542,_{6}$

<sup>1)</sup> Arch. des sc. phys. et natur. III, 3, 18.

ÖFVERSIGT AF K. VETENSK.-AKAD FÖRHANDLINGAR 1887, N:o 6. 391

$\mathbf{X}_{\gamma}$	$536,_{3}$
$\mathbf{X}_{\delta}$	$485,_{5}$
$\mathbf{X}_{arepsilon}$	$474,_{5}$
$\mathbf{X}_{\zeta}$	451,5
$\mathbf{X}_{\eta}$	$428,_{5}$

I naturen förekomma dessa grundämnen:

mineral.	element.
Thorit från Brevig	$\mathbf{X}_{lpha}^{'} \mathbf{X}_{\delta} \mathbf{X}_{\eta}$
Thorit från Arendal	$\mathbf{X}_{eta} \ \mathbf{X}_{oldsymbol{\gamma}} \ \mathbf{X}_{ar{arepsilon}} \ \mathbf{X}_{ar{arepsilon}} \ \mathbf{X}_{ar{\zeta}} \ \mathbf{X}_{\eta}$
Wöhlerit från Brevig	$\mathbf{X}_{oldsymbol{\gamma}} \ \mathbf{X}_{oldsymbol{\zeta}} \ \mathbf{X}_{oldsymbol{\eta}}$
Cerit från Bastnäs	$\mathbf{X}_{lpha}  \mathbf{X}_{\eta}$
Fergusonit från Arendal	$X_{eta} \ X_{\gamma} \ X_{\delta} \ X_{\varepsilon} \ X_{\zeta} \ X_{\eta}$
Fergusonit från Ytterby	$X_{\alpha} X_{\beta} X_{\gamma} X_{\delta} X_{\varepsilon} X_{\zeta} X_{\eta}$
Euxenit från Hitterö och Arendal	α αρ αγ ασ αε ας αη

2. Komponenterna i erbinjorden. Sedan omkring tio år veta vi, att erbinjorden i ordets gamla bemärkelse är en sammansatt kropp; numera betecknas med namnet erbin, resp. erbium, den substans, hvilkens nitratlösning, förutom ett större antal hufvudsakligen i violett och ullraviolett liggande absorptionsband, i spektrums synliga del förnämligast gifver upphof till linien  $\operatorname{Er}_{\alpha}$  vid  $\lambda=523,$ 1 och  $\operatorname{Er}_{\beta}$  vid  $\lambda=654,$ 7. Den förra skall enligt hittills föreliggande iakttagelser alltid uppträda med något större intensitet än den senare; deraf beteckningen  $\operatorname{Er}_{\alpha}$  och  $\operatorname{Er}_{\beta}$ .

I det följande må nu först meddelas en kort sammanställning af den relativa intensitet, hvarmed dessa båda linier visade sig i spektra af de mineral, resp. fraktioner af deri förekommande jordarter, som vi undersökt:

	Relativ intensitet	af erbiumlinierna
I spektrum af jordnitraten ur:	$\lambda = 654,7.$	$\lambda = 523,1.$
1. Thorit från Arendal, ytterjordar	tämligen stark	stark
2. Wöhlerit	tämligen stark	stark
3. Fergusonit fr. Arendal frakt. 2-3	stark	mycket stark
» » frakt 6—8	tämligen svag	tämligen stark
» » » frakt. 12	<del></del>	mycket svag
4 Euxenit från Arendal frakt. 1	tämligen stark	stark
» » rakt. 4—7	stark	mycket stark
» » frakt. 10—12	tämligen stark	stark
5. Holmiummaterial	svag	svag
6. Thorit från Brevig	svag	stark
7. Fergusonit från Ytterby	tämligen stark	mycket stark
8. Euxenit från Hitterö frakt. 1	ytterst svag	ytterst stark
» » frakt. 2—6	ytterst svag	stark
» » frakt. 7—43	ytterst svag	aftagande från täm- ligen stark till yt- terst svag
9. Moderlutar från ytterbinberedning ser. 54-60	mycket svagt synbar	

Af ofvanstående tabell synes nu, att de båda erbiumlinierna i många fall hafva en relativ styrka, som öfverensstämmer med andra författares uppgifter, i det att  $\lambda = 523,1$  uppträder med större intensitet än  $\lambda = 654,7$  (1-4 ofvan). Anmärkningsvärdt är emellertid, att båda linierna visa samma styrka i holmiummaterialet och än mera att differensen mellan de båda erbiumliniernas intensitet är mycket större i thorit från Brevig, i fergusonit från Ytterby och euxenit från Hitterö, än händelsen är i de först anförda mineralen 1-4. När nu i spektrum af frakt. 4-7 af arendalseuxenitens jordar  $\lambda = 523,1$  visade sig mycket stark och  $\lambda = 654.7$  stark, så borde också i spektrum af frakt. 1 af jordarne ur hitteröeuxenit, hvari  $\lambda = 523$ , i är synlig »ytterst stark»,  $\lambda = 654,7$  uppträda mycket stark eller stark, ifall vi i erbiumnitrat, som ger linierna  $\lambda = 654,7$  och  $\lambda = 523,1$ , verkligen hafva framför oss nitratet af en homogen kropp, ett verkligt kemiskt element. Men detta är nu för ingen del fallet, ty  $\lambda=654$ ,7 uppträder i frakt. 1 af euxenit från Hitterö icke stark utan blott ytterst svag. Vi torde derföre kunna antaga erbium vara sammansatt af åtminstone två element; nitratet af det ena orsakar i spektrum absorptionsbandet  $\lambda=654$ ,7, af det andra åter bandet  $\lambda=523$ ,1. Det förra grundämnet beteckna vi tillsvidare i öfverensstämmelse med beteckningssättet för holmiumkomponenterna med  $\text{Er}_{\alpha}$ , som är karakteriseradt af  $\lambda=654$ ,7, det senare åter med  $\text{Er}_{\beta}$ , för hvilket  $\lambda=523$ ,1 är kännetecknande.

Oxiden af Era synes förhålla sig på annat sätt vid fraktionerad afdrifning af nitraten än jorden af Erd. Ur jordartblandningen, som härstammade ur euxenit från Hitterö, öfvergingo nämligen i frakt. 1-43 ständigt lika stora, men obetydliga qvantiteter af  $\mathrm{Er}_{\alpha}$ , alldenstund  $\lambda=654,7$  i spektra af alla dessa fraktioner endast förekom mycket svag.  $\operatorname{Er}_{\beta}$  var deremot i öfverensstämmelse med intensiteten af  $\lambda = 523,1$  förhanden i jemförelsevis vida större mängd uti spektrum från frakt. 1-6, men i de yttersta hitteröeuxenitfraktionerna blott i mycket ringa qvantitet. Ett sådant variabelt uppträdande i euxenitfraktionernas spektrum af de båda band, som tillskrifvas det hittills med erbium betecknade grundämnet, synes oss bestämdt antyda, att de icke kunna tillhöra ett och samma element. Observationsmaterialet, som föreligger i denna uppsats, skulle väl kunna gifva oss ännu flera hållpunkter för denna åsigt, men det anförda torde vara nog, för att visa, att äfven erbium med all sannolikhet skall låta uppdela sig i minst två element.

3. Komponenterna i thulinjord. År 1879 benämnde CLEVE¹) den starkaste basen af alla erbinjordar, hvilka orsaka absorptionsfenomen i spektrum, thulinjord. I kraft af sin bascicitet går denna oxid i lösning äfven efter hundratals gånger upprepade afdrifningar af de blandade jordarternas nitrat och hopar sig jemte ytterbin i moderlutarne. Att erhålla thulium ytterbiumfri har hittills icke lyckats, men genom elimination af ytterbiumlinierna har Thalén²) funnit åtskilliga för elementet

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Denna tidskr. 1879, n:o 7, s. 11. <sup>2</sup>) Ibid. 1881, n:o 6, s. 19.

karakteristiska linier i gnistspektrum af chloriden. Thulin åstadkommer vidare, bragt till glödgning i en låga, utan att förflygtigas ett diskontinuerligt spektrum med två band vid  $\lambda=684,0$  och  $\lambda=476,0$ , af hvilka det förra men icke det senare sammanfaller med ett af de två band, som thuliumsalternas lösningar gifva i spektrum vid genomfallande ljus, och som äro belägna vid  $\lambda=684,0$  och 465,0 äfvenledes enligt Thaléns mätningar. Af dem är den förra linien vida intensivare.

I följande tabell lemna vi en öfversigt af den relativa intensitet, som de båda thuliumlinierna visat i af oss iakttagna fall.

-	Relativ intensitet af thuliumlinierna			
I spektrum af jordnitraten ur	$\lambda = 684,0.$	$\lambda = 465,$ 0.		
1. Thorit från Brevig	ytterst svag			
2. Euxenit från Hitterö frakt.1—9	svag			
3. Euxenit från Arendal frakt.3-5	svag till täml. svag			
4. » » frakt. 8	tämligen stark			
5. » » frakt. 9—14	stark			
6. Moderlutar från ytterbinberedn. ser. 41—46	stark	tämligen stark		
7. » ser. 47—53	stark	svag		
8. » » ser. 54—60	tämligen svag	ytterst svag		
9. Fergusonit från Arendal frakt. 8—9	tämligen stark			
10. Thorit från Arendal, ytterjordar	tämligen stark			

I de fall, som finnas angifna under 1, 2, 3, 6, 7, 8 uti denna tabell, observerades  $\lambda=684,$ 0 ständigt starkare än  $\lambda=465,$ 0 eller också kunde den senare linien knappt eller allsicke skönjas, ifall den förra var svag. Iakttagelsen af dessa spektra medförde inga tvifvel om thuliums homogenitet. Sådana inställa sig likväl, om vi jemföra resultaten af arendalsthoritens undersökning med dem, som vunnits vid en spektralanalytisk granskning af moderlutar från ytterbinberedning. Fraktionerna 8—14 af euxenitmaterialet ha nämligen allsicke att uppvisa  $\lambda=465,$ 0, medan  $\lambda=684,$ 0 antingen visade sig »tämligen stark» eller

»stark». Lika stark syntes den senare linien i moderlutarne ser. 41-46 och det oaktadt uppträdde linien  $\lambda = 465$  samtidigt »tämligen stark». I dessa båda fall är således de båda liniernas relativa intensitet ingalunda lika, men detta måste likväl vara fallet, om thulium verkligen vore en homogen kropp eller ett kemiskt element. Att detsamma måste anses bestå af åtminstone två skilda grundämnen framgår vidare af en jemförelse mellan de spektra, som iakttagits dels af moderlutarne ser. 54-60, dels af fergusonit från Arendal frakt. 8-9 och dels af fergusonit från Arendal ytterjordar. I moderlutarne är  $\lambda = 465,0$ tydligt synbar, ehuruväl  $\lambda = 684.9$  blott uppträder tämligen svag; så mycket starkare borde då den förra linien vara förhanden uti fergusonit- och thoritmaterialets spektra, då i dem linien 684,0 uppträder icke blott tämligen svag utan i stället tämligen stark. Den kropp, för hvilken absorptionsbandet  $\lambda =$ 465,0 är egendomligt, synes öfverhufvud icke alls förekomma i fergusonit och thorit från Arendal.

Med afseende på beteckningssättet för komponenterna i thulium föreslå vi att tillsvidare med

 $Tm_{\alpha}$  må betecknas det element, hvars nitratlösning i spektrum orsakar absorptionsbandet  $\lambda=684,$ 0 och med

 ${
m Tm}_{eta}$ åter det grundämne, för hvilket linien  $\lambda=465$ ,0 under samma förhållanden är karakteristisk.

4. Komponenterna i didym. För två år sedan uppdelade Auer von Welsbach<sup>1</sup>) didymen genom fraktionerad kristallisation af ammoniumdubbelnitraten ur en af salpetersyra starkt sur lösning uti två beståndsdelar, som han benämnde »praseodym» och »neodym». »De absorptionsspektra, som tillkomma de nya elementens föreningar, äro delar af det absorptionsspektrum, som förut ansågs karakteristiskt för hvad man dittills ansett såsom elementet didym. Blandar man de båda elementen i ett visst förhållande, så framträder såväl den för didymen egendomliga färgen å lösningen som ock dess ursprungliga spektrum oförändradt».

<sup>1)</sup> Monatshefte für Chemie, l. c.

Genom denna såväl som genom CLEVES nästan samtidiga undersökning af samarium och didym är det otvifvelaktigt ådagalagdt, att den gamla didymen är en sammansatt kropp. Tyvärr har det varit oss omöjligt, att ur AUER VON WELSBACHS arbete, som också stöder sig på spektralanalytiska undersökningar af de särskilda fraktionerna, i detta hänseende kunna finna närmare upplysningar om dess beståndsdelar. Visserligen har han till sin afhandling fogat vackra teckningar af de särskilda spektra, han iakttagit, men då de olika linierna i dem blott finnas angifna med hänsyn till en godtyckligt vald skala, och några hjelpmedel för reduktion till våglängder icke blifvit meddelade, så kunna dessa meddelanden, synes det oss, vara af intresse så godt som uteslutande blott för författaren sjelf.

Af det följande kommer nu, såsom vi förmena, att visa sig det didym i sjelfva verket innehåller vida flera än två komponenter. Då didymnitratets absorptionsspektrum innehåller ett tämligen stort antal linier, så är också det studium ganska mödosamt, som afser att på grund af den skiljaktighet, de särskilda mineralen och fraktionerna med afseende på detsamma erbjuda, draga slutsatser rörande antalet af didymens närmare beståndsdelar. För att förenkla saken afstå vi från att närmare undersöka sådana liniers förhållande till andra didymband, hvilka öfverallt blifvit iakttagna blott svaga eller mycket svaga. Hvad den relativa intensiteten af de starkare absorptionsbanden vidkommer, så vinnes med anledning af liniernas stora antal, såsom vi tro, en större öfverskådlighet, om vi ersätta den här ofvan genom ord uttryckta relativa intensiteten med talvärden af följande betydelse:

1 = mycket stark,

2 = stark,

3 = tämligen stark,

4 = tämligen svag,

5 = svag och

6 = mycket svag.

I spektra af jord-	Didymliniernas relativa intensitet $\lambda$ $=$									
nitraten ur	728,3	679,4	579,2	575,4	521,5	512,2	482,0	469,0	445,1	444,7
Thorit från Brevig	3	5	4	5	6	5	6	4	1	1
Thorit från Arendal a)	1	5	1	1	2	5	2	2	2	2
Wöhlerit från Brevig	2	5	2	3	2	6	3	2	2	1
Cerit från Bastnäs	2	3	1	1	1	5	2	2	<u> </u>	1
Samariummaterial	_		5	6	6			_		2
Praseodymmaterial	2	6	2	3	3	5	4	3	_	1
Fergusonit från Arendal frakt. 1	2	6	1	2	2	5		6 .		5
Fergusonit fr. Ytterby	3	6	1	2	2	5		6	_	6
Euxenit från Hitterö frakt. 1	2	2	1	1	2	1	1	2		1
Holmiummaterial	3		_		5		6	6	_	_
Euxenit f <b>r</b> ån Arendal frakt. 1	2	6	1	2	3	4	3	_	_	3

Jemför man intensiteten af en och samma didymlinie i de olika fall, som iakttagits, med intensiteten af alla de andra linierna i motsvarande fall, så finner man, att nästan alla didymliniers relativa intensitet vexlar i de särskilda spektra.

Intensiteten af  $\lambda=728,3$ : intensiteten af  $\lambda=679,4$  i hitteröeuxenitspektrum frakt. 1 såsom 2:2, i holmiummaterialet deremot såsom 3:0; linierna  $\lambda=728,3$  och 679,4 kunna i följd
häraf icke tillhöra en och samma kropp, och den, hvilkens nitrat
orsakar bandet  $\lambda=679,4$ , förekommer icke i holmiummaterialet.
Jemför man på samma sätt de andra liniernas intensitet med
den, som linien  $\lambda=728,3$  eger i de olika fallen, så visar det
sig, att den senare linien icke tillsammans med någon annan
didymlinie kan tillhöra en homogen kropp; hennes närvaro i
spektrum antyder deremot förhandenvaron af ett särskildt grundämne i den undersökta substansen.

Anställer man en dylik jemförelse för hvar och en linie med alla de öfriga didymlinierna, som finnas upptagna i ofvanstående tabell, så kommer man till det resultat, att på sin höjd dels  $\lambda = 679.4$  och  $\lambda = 512.2$  och dels  $\lambda = 579.2$  och  $\lambda = 575.4$  höra tillsammans. Alla andra didymlinier måste deremot uppkomma

genom ljusabsorption af olika grundämnens nitrat, enär förhållandet mellan deras intensiteter är mycket vexlande. Det skulle föra för långt att här utförligare behandla alla de särskilda absorptionsbandens relativa intensitet; vexlingen i densamma är tillräckligt tydlig i den här ofvan gifna sammanställningen.

Hvad nu de nyss anförda linierna  $\lambda=679,4$ , 512,2, 579,2 och 575,4 särskildt beträffar, så ser man af de ofvan meddelade, utförliga anteckningarne öfver de särskilda spektra, att förhållandet mellan intensiteten af  $\lambda=579,2$  och  $\lambda=575,4$  alltid är ett och samma; den senare iakttages alltid, så snart den förra uppträder, men visar sig alltid något svagare än  $\lambda=579,2$ . Det gifves derför ingen anledning att tvifla derpå, att dessa båda linier framkallas genom absorption af ett och samma grundämnes nitratlösning.

Med afseende åter på det eventuela sambandet mellan  $\lambda=679,_4$  och 512,2 hänvisa vi till spektra af arendalsfergusonitens första fraktioner. I dem tilltager  $\lambda=679,_4$  i styrka från frakt. 1—3, under det  $\lambda=512,_2$  tvärtom aftager i intensitet från frakt. 1—2. De oxider, hvilkas nitratlösning orsaka uppkomsten af banden  $\lambda=679,_4$  och 512,2, förhålla sig alltid olika vid afdrifning af nitraten och med anledning häraf kan man svårligen tillskrifva ett och samma grundämne de båda linierna.

Mot slutet af förra årtiondet hafva vi varit vittne till den gamla didymens uppdelande i samarium och didym i egentlig mening, men af ofvanstående synes med all sannolikhet framgå, att äfven denna didym är sammansatt och består af icke mindre än nio särskilda grundämnen. På samma gång befinnes också Auer von Welsbach's neo- och praseodym vara sammansatta kroppar, och att döma af de teckningar, han vidfogat sin uppsats öfver spektra af didymens båda förmodade komponenter, synes det jemväl som om det af honom undersökta didymmaterialet skulle ha innehållit det element, som utgjorde en beståndsdel i det förra holmium och som vi här ofvan betecknat med  $X_{\eta}$ .

I följd häraf förtjena benämningarne »neodym» och »praseodym» <sup>1</sup>) icke att vidare bibehållas. I öfverensstämmelse med här förut begagnade nomenklatur torde didymens komponenter tillsvidare kunna betecknas med Di med vidfogade bokstäfver af grekiska alfabetet såsom indices:

	För nitratlösningen
Grundäm- nets tecken.	karakteristiska absorptionsband. $\lambda$
$\mathrm{Di}_lpha$	$728,_{3}$
$\mathrm{Di}_eta$	679,4
$\mathrm{Di}_{\gamma}$	579,2 och 575,4
$\mathrm{Di}_{\delta}$	$521,_{5}$
$\mathrm{Di}_{\varepsilon}$	$512,_{2}$
$\mathrm{Di}_{\zeta}$	482,0
$\mathrm{Di}_{\eta}$	469,0
$\mathrm{Di}_{\vartheta}$	445,1
$\mathrm{Di}_{\iota}$	444,7.

Vi hafva hittills icke kunnat afgöra, hvilka grundämnen det är, som orsaka uppkomsten af följande sex, af oss observerade didymlinier:

Till sist erinra vi derom, att genom undersökningar af didymmaterial dels från Bastnäs och dels af CLEVE's beredning tillvaron af en kropp synes vara ådagalagd, hvilken icke kan vara identisk med någon af didyms ofvan anförda komponenter. Detta element är karakteriseradt genom linierna

$$\lambda = 690,5, 525,2 \text{ och } 434,0$$

i spektrum af nitratlösningen och vi tillåta oss tillsvidare beteckna detsamma med  $Di_z$ .

<sup>1)</sup> Borde väl ha hetat neodidym, praseodidym.

5. Komponenterna i samarium. Namnet samarium infördes af Lecoq de Boisbaudran¹) för ett grundämne, som befanns vara identiskt med Marignac's  $Y_{\beta}^{\,2}$ ) och på samma gång utgöra en beståndsdel i den gamla didymen. Enligt Thallén's mätningar å ett af Cleve framställdt samariumpreparat ger nitratets lösning upphof till sju absorptionsband i den tydligt synbara delen af spektrum. Den af honom observerade linien  $\lambda=445-437$  torde väl vara identisk med de något osymmetriska linier, som i tabellerna härofvan finnas anförda under  $\lambda=445$ ,1 och  $\lambda=444$ ,7. Vi hafva räknat dem till didym, enär de uppträda särdeles starka i material, som är rikt på didymbeståndsdelar utan att i öfrigt innehålla synbara samariumlinier.

Öfver den relativa intensitet, som de öfriga Thalén'ska samariumlinierna visat i de vigtigaste fall, som förekommit vid vår undersökning, lemnar tabellen å nästa sida en öfversigtlig sammanställning.

Taga vi först linien vid  $\lambda=416,7$  i betraktande, så uppträder densamma i flera fall ungefär lika stark såsom t. ex.  $\lambda=477,7$  och  $\lambda=463,2$ . Det är emellertid öfverraskande att  $\lambda=416,7$  i spektra af arendalsthorit, arendalseuxenit frakt. 3 och holmiummaterial iakttagits tämligen stark, stark ja till och med mycket stark, utan att någon annan samariumlinie varit synlig i spektrum. I de anförda jordblandningarne förefinnes alltså en kropp, hvars nitrat i spektrum blott och bart orsakar denna linie  $\lambda=416,7$ , som vi vilja beteckna med  $\mathrm{Sm}_{\alpha}$ . Alla öfriga samariumlinier måste man väl tillskrifva ett  $\mathrm{Sm}_{\beta}$ , emedan inga säkra slutsatser med afseende på dess vidare uppdelbarhet låta sig dragas ur det observationsmaterial, som hittills föreligger.

Enligt här ofvan meddelade redogörelse för våra iakttagelser skulle man i stället för erbium, holmium, thulium, didym och samarium ha att antaga tillvaron af mer än tjugu element. Lika-

<sup>1)</sup> Compt. rend. 89, 212, 516.

<sup>2)</sup> Ibid. 87, 578, 90, 899.

		Samarium	liniernas re	Samariumliniernas relativa intensitet 2=	nsitet $\lambda =$	
Jorduitratets spektrum ur	559—556	501,5—497	477,7 $(486-472)$	463,2 $(466-460)$	416,7	409
Thorit från Brevig			SVag	Sava	stark	
Thorit från Arendal, ytterjordar					tämligen stark	1
Wöhlerit	į		svag	mycket svag	mycket svag	
Cerit från Bastuäs			svag	mycket svag	svag	
Samariummaterial	svag	tämligen stark	mycket stark	mycket stark	mycket stark	svag
Fergusouit från Arendal, frakt. 1		to delicate	}	mycket svag	mycket stark	
" " frakt, 3-4					tämligen stark	
" " (rakt. 5			-		tämligen svag	
Fergusonit från Ytterby				mycket svag	stark	
Euxenit från Hitterö, frakt. 1			stark	stark	mycket stark	
" " frakt. 4		and the same	svag	stark	mycket stark	
" " frakt. 7		Assessment of the dis-	mycket svag	tämligen stark	tämligen stark	
" " frakt. 8		A supplementary		svag	tämligen stark	ļ
» » frakt, 10—11	Trust the second	* Affingham's task			svag	Manager according
Holmiummaterial					mycket stark	
Euxenit från Arendal, frakt. 1				tümligen svag	stark	-
" " frakt. 3					stark	Nava processor

som summan af samariums, neodyms och praseodyms spektra är lika med den gamla didymens spektrum, så är ock summan af de spektra, som här ofvan anförda komponenter i de sällsynta jordarterna gifva, lika med dessa senares spektra sjelfva. Till grund för våra slutsatser i detta meddelande ligger samma princip, enligt hvilken man tillförene på spektralanalytisk väg mägtat skilja samariums föreningar från praseo- och neodymens. den kännedom, man hittills egt om samariums och didymens föreningar, kunde man icke tvifla derpå, att de voro föreningar af två särskilda kroppar. Ville man antaga, att uppkomsten af de tre olika spektra, som tillkomma samarium, praseodym och neodym icke motsvarade tre fullt skilda kroppar, utan framkallades genom tre olika kombinationer af blott två sjelfständiga substanser, så måste man under användning af obevisade hypoteser lemna de gifna sakförhållandenas område. Det samma blefve fallet, om vi t. ex. ville antaga, att holmium icke bestode af sju utan blott af två komponenter, hvilka i sju fullt bestämda, från hvarandra skilda modifikationer eller kombinationer i nitratlösningens spektrum blott åstadkomma en enda af de sju holmiumlinierna. Då dylika hypoteser för att upprätthållas erfordra åtskilliga tvungna antaganden, hafva vi i detta meddelande låtit leda oss af samma enkla åskådning, som under sista årtiondet visat sig så fruktbringande vid gadolinit- och ceritjordarnes åtskiljande och uppdelande i enklare beståndsdelar.

Ofvan anförda uppgifter öfver de särskilda jordblandningarnes spektra gifva också fingervisningar derom, i hvilka mineral man har att företrädesvis söka den ena och andra sällsynta jordarten, eller med andra ord i hvilka mineral de förefinnas i jemförelsevis större mängd.

För att befordra en i möjligaste mån likartad benämning såväl af de särskilda jordarterna som ock af de absorptionsband, de lemna, gifva vi till sist här en sammanställning af alla de linier, som till ett antal af 40 vid ofvanstående undersökningar af de särskilda jordnitratens lösningar blifvit af oss observerade.

Läget för dunkel- hetsmaximum å absorptionslinier från jordnitratens lösningar.	Elementets tecken.	Anmärkningar.
728,8 716,4 708,0 690,5 684,0 679,4 654,7	$\begin{array}{c} \mathrm{Di}_{\ell\ell} \\ \vdots \\ \mathrm{Di} \\ \mathrm{Di}_{\varkappa} \\ \mathrm{Tm}_{\alpha} \\ \mathrm{Di}_{\beta} \\ \mathrm{Er}_{\alpha} \end{array}$	Observerad i spektrum af moderlutar från ytter- binberedning och af arendalseuxenit frakt. 8—14
640,4 626,1 591,5 579,2 575,4 558,6 542,6 539,9	$egin{array}{c} egin{array}{c} \egin{array}{c} \egin{array}{c} \egin{array}{c} \egin{array}{c} \egin{array}{c} \egin{array}$	∫Observerad i spektrum af holmiummaterialet, }wöhlerit och thorit från Brevig
536,3 533,6 531,3 530,0 525,2 523,1 521,5 514,6 512,2	$X_{\gamma}$ $\beta$ $Di$ $Di_{\varkappa}$ $Er_{\beta}$ $Di_{\delta}$ $Di$ $Di$ $Di_{\varepsilon}$	Observerad i euxenit från Hitterö och fergu- sonit från Ytterby
500,4 488,8 485,5 482,0 477,7 474,5 469,0 465,0	$\begin{array}{c} \operatorname{Sm}_{eta} & \\ & \circ \\ & \times \delta \\ \operatorname{Di} \zeta \\ \operatorname{Sm}_{eta} & \\ & \times \epsilon \\ \operatorname{Di}_{\eta} \\ \operatorname{Tm}_{eta} & \end{array}$	∫Observerad i spektra af wöhlerit och thorit {från Arendal
463,2 452,6 445,1 444,7 434,0 428,5 416,7 409,0	Sm <sub>β</sub> X ζ Di θ Di <sub>ι</sub> Di <sub>κ</sub> X η Sm <sub>α</sub> Sm <sub>β</sub>	·

### 404 KRÜSS & NILSON, SÄLLSYNTA JORDARTERS ABSORPTIONSSPEKTRA.

Beträffande den ställning, som de element intaga inom det periodiska systemet, hvilka gifva sällsynta jordarter, så är man enligt hittills gjorda undersökningar af den öfvertygelsen, att desamma för det mesta tillhöra de mellersta serierna i detsamma. Måhända blir man nödgad att framdeles föröka dessa seriers antal. Detta skulle också vara i full öfverensstämmelse med MENDELEJEWS uttalade mening, ty enligt honom skulle i systemets midt komma att stå grundämnen, som i många hänseenden likna hvarandra »und zwar stehen die nächsten Analoga am nächsten zusammen»<sup>1</sup>).

Det vore för tidigt att till de af oss här ofvan gifna meddelandena knyta några vidare betraktelser. Vi afsluta dem derföre här, i det vi gifva uttryck åt den förhoppningen, att mången forskare måtte egna sig åt bearbetandet af detta för vetenskapen så intressanta kapitel af de sällsynta jordarternas kemi, ett område, som för sin fullständiga belysning och utredning å ena sidan kräfver mångas förenade krafter och å den andra förutsätter ett betydande arbetsmaterial såsom utgångspunkt.

Mendelejew, Die periodische Gesetzmässigkeit der Chemischen Elemente. Liebigs Ann. Suppl. 8, 153.

Öfversigt af Kongl. Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar 1887. N:o 6.

Försök att beräkna dissociationen (aktivitetskoefficienten) hos i vatten lösta kroppar.

## Af Svante Arrhenius.

[Meddeladt den 8 Juni 1887 genom E. Edlund.]

I ett till Svenska Vetenskaps-Akademien den 14 oktober 1885 inlemnadt arbete har van T'Hoff såväl experimentelt, som theoretiskt bevisat följande utomordentligt vigtiga utvidgning af Avogadros lag¹):

»Det tryck, hvilket en gas vid en bestämd temperatur besitter, då ett bestämdt antal molekyler deraf intager ett gifvet rum, är lika stort med det osmotiska tryck, hvilket under samma omständigheter utöfvas af flertalet kroppar, då de äro upplösta i en vätska, hvilken som helst.»

Denna lag har VAN T'HOFF bevisat på ett sätt, att knappast något tvifvel kan ega rum om dess fullkomliga riktighet. En viss svårighet, som återstod att undanrödja, låg dock deri, att denna lag endast gälde för »flertalet kroppar», i det att en mycket stor del af de undersökta vattenlösningarna utgöra undantag från denna eljes allmängiltiga lag, derigenom att de utöfva ett vida större osmotiskt tryck, än som af sagda lag fordras.

I fall en gas gör ett likartadt undantag från Avogadros lag, så förklaras detta undantag, på grund af den stora massa fall, i hvilka lagen gäller, på det sätt att man antager att sagda

van T'Hoff: Une propriété générale de la matière diluée s. 43 Kongl. Sv. Vet.-Akademiens Handlingar Band 21, N:o 17, 1886.

406 ARRHENIUS, DISSOCIATIONEN HOS I VATTEN LÖSTA KROPPAR.

gas är i ett tillstånd af dissociation. Ett mycket kändt exempel är att man för att upprätthålla nämda lags giltighet antager att klor, brom och jod vid högre temperatur äro dissocierade.

Samma utväg låter sig naturligtvis användas för att förklara undantagen från VAN T'HOFFS ofvannämda lag, men denna utväg har hittills ej blifvit använd, antagligen dels på grund af sakens nyhet, dels på grund af den stora mängd kända undantag och dels på grund af de ganska svåra invändningar, som från kemiskt håll skulle resa sig mot en sådan förklaring. — Ändamålet med nedanskrifna rader är att visa, att ett sådant antagande af dissociation hos vissa i vatten upplösta kroppar i synnerligt hög grad understödes af ur dessa kroppars elektriska egenskaper dragna slutsatser, äfvensom att de invändningar, som från kemiskt håll mot denna åskådning kunna göras, vid ett närmare skärskådande betydligt förminskas.

I likhet med CLAUSIUS¹) måste man för förklaringen af de elektrolytiska fenomenen antaga, att en del af en elektrolyts molekyler äro dissocierade uti sina joner, hvilka ega en af hvarandra oberoende rörelse. Då nu det »osmotiska» tryck, som en i en vätska upplöst kropp utöfvar mot det densamma begränsande kärlets väggar i enlighet med den moderna kinetiska åskådningen måste tänkas uppkomma till följd af den stöt som sagda kropps molekyler vid sin rörelse utöfva mot kärlets väggar, så maste man också följdriktigt antaga, att en på ofvan angifna sätt dissocierad molekyl på kärlets väggar utöfvar ett tryck så stort som dess joner i frihet skulle utöfva. Om man således kunde beräkna, hur stort antal af en elektrolyts molekyler äro dissocierade i sina joner, så kunde man också beräkna huru stort det osmotiska trycket enligt van T'Hoffs lag borde vara.

I min ofvan citerade afhandling har jag kallat sådana molekyler, hvilkas joner i sin rörelse äro af hvarandra oberoende,

En redogörelse för Clausius' hypotes jemte deremot gjorda invändningar finnes i min afhandling i Bihang till K. Sv. Vet.-Akad. Handl. Band 8, N:o 13-14 (1884), Rech. sur la conductibilité galvanique des électrolytes, Del. 2, s. 6.

för aktiva, de öfriga molekylerna, hvilkas joner äro nära förbundna med hvarandra, för inaktiva. Likaså har jag visat sannolikheten af att i yttersta utspädning alla inaktiva molekyler förvandlas till aktiva<sup>1</sup>). Detta antagande vill jag lägga till grund för nedanstående beräkningar. Med aktivitetskoefficient har jag betecknat förhållandet mellan antalet aktiva molekyler och summan af aktiva och inaktiva molekyler2). Aktivitetskoefficienten för en elektrolyt antages således i yttersta utspädning vara lika med ett. För ringare utspädningar är den mindre än ett och kan i enlighet med de i sagda arbete nedlagda principer för icke allt för koncentrerade lösningar (d. v. s. lösningar der perturberande inflytanden af inre friktion etc. kunna försummas) sättas lika med förhållandet mellan lösningens faktiska molekylära ledningsförmåga och det öfre gränsvärde, mot hvilket denna lösnings molekylära ledningsförmåga närmar sig vid ytterlig utspädning.

Om denna aktivitetskoefficient ( $\alpha$ ) är bekant, så kan man alltså beräkna den af VAN T'HOFF tabellerade koefficienten i d. v. s. förhållandet mellan en kropps faktiska osmotiska tryck och det, som han skulle utöfva, om han bestode af uteslutande inaktiva (ej dissocierade) molekyler enligt följande grunder. i är tydligen lika med summan af antalet inaktiva molekyler + antalet joner, då denna summa dividerats med totalantalet af inaktiva och aktiva molekyler. Om således m är antalet inaktiva och n antalet aktiva molekyler, och k antalet joner, i hvilka hvarje aktiv molekyl delar sig (exempelvis för KCl är k=2 nämligen K och Cl, för BaCl<sub>2</sub> eller K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> är k=3 nämligen Ba, Cl och Cl eller K, K och SO<sub>4</sub>) så är:

$$i = \frac{m + kn}{m + n}$$

enligt ofvanstående definition. Då tydligen aktivitetskoefficienten  $\alpha$  är lika med  $\frac{n}{m+n}$ , så kan också i skrifvas under formen:

<sup>1)</sup> l. c. Del. 2, s. 5 och 13, Del. 1, s. 61.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) l. c. Del. 2, s. 5.

$$i = 1 + (k - 1)\alpha \tag{1}$$

enligt hvilken formel en del af nedanstående siffror (de i fjerde kolumnen stående) äro beräknade.

Å andra sidan beräknas i enligt af VAN T'Hoff angifna grunder ur den af RAOULT angifna nedsättningen i frystemperaturen hos vatten sålunda. Den genom upplösning af en grammolekyl af den undersökta kroppen i en liter vatten uppkomna nedsättning t (i Celsius-grader) divideras med 18,5. De så beräknade i=t/18,5 äro här nedan tabellerade uti den tredje kolumnen.

I följande tabell stå i första kolumnen namnen på de undersökta kropparne och deras kemiska formel, i andra kolumnen värdena på aktivitetskoefficienten eller den af Lodge¹) så kallade »dissociation ratio» d. v. s. förhållandet mellan antalet aktiva molekyler och totalantalet lösta molekyler²). De undersökta kropparne äro grupperade i följande fyra hufvudafdelningar: 1) Oledare, 2) Baser, 3) Syror och 4) Salter.

-	0.1 .7
	Madama
1.	Oledare.

Substans.	Formel.	α	i=t/18,5	$i = 1 + (k-1)\alpha$
Metylalkohol	$\mathrm{CH_3OH}$	0,00	0,94	1,00
Ætylalkohol	$\mathrm{C_2H_5OH}$	0,00	0,94	1,00
Butylalkohol	$\mathrm{C_4H_9OH}$	0,00	0,93	1,00
Glycerin	$\mathrm{C_3H_5(OH)_3}$	0,00	0,92	1,00
Mannit	$\mathrm{C_6H_{14}O_6}$	0,00	0,97	1,00
Invertsocker	$\mathrm{C_6H_{12}O_6}$	0,00	1,04	1,00
Rörsocker	${\rm C_{12}H_{22}O_{11}}$	0,00	1,00	1,00
Fenol	$\mathrm{C_6H_5OH}$	0,00	0,84	1,00
Aceton	$\mathrm{C_3H_6O}$	0,00	0,92	1,00
Ætylæter	$(\mathrm{C_2H_5})_2\mathrm{O}$	0,00	0,90	1,00
Ætylacetat	$\mathrm{C_4H_8O_2}$	0,00	0,96	1,00
Acetamid	$\mathrm{C_2H_3ONH_2}$	0,00	0,96	1,00.

<sup>1)</sup> Lodge: On Electrolysis Rep. of Brit. Ass. Aberdeen 1885, p. 756. Lond. 1886.

<sup>2)</sup> Nedanstående siffror äro beräknade under antagande att (såsom vid RAOULTS försök) 1 gram substans lösts i 1 liter vatten.

# 2. Baser.

Substans.	Formel.	α	i = t/18,5	$i = 1 + (k - 1)\alpha$
Baryt	$\mathrm{Ba}(\mathrm{OH})_2$	0,84	2,69	2,67
Strontian	$Sr(OH)_2$	0,86	2,61	2,72
Kalk	$Ca(OH)_2$	0,80	2,59	2,59
Lition	LiOH	0,83	2,02	1,83
Natron	NaOH	0,88	1,96	1,88
Kali	KOH	0,93	1,91	1,93
Talliumhydrat	TlOH	0,90	1,79	1,90
Tetrametylammo-	-			
niumhydrat	$(CH_3)_4NOH$	_	1,99	
Tetraætylammo-				
niumhydrat	$(C_2H_5)_4NOH$	0,92		1,92
Ammoniak	$\mathrm{NH_3}$	0,01	1,03	1,01
Metylamin	$\mathrm{CH_3NH_2}$	0,03	1,00	1,03
Trimetylamin	$(CH_3)_3N$	0,03	1,09	1,03
Ætylamin	$\mathrm{C_2H_5NH_2}$	0,04	1,00	1,04
Propylamin	$C_3H_7NH_2$	0,04	1,00	1,04
Anilin	$\mathrm{C_6H_5NH_2}$	0,00	0,83	1,00
	3. Syre	r.		
Klorväte	HCl	0,90	1,98	1,90
Bromväte	$\operatorname{HBr}$	0,94	2,03	1,94
Jodväte	$_{ m HI}$	0,96	2,03	1,96
Kiselfluorväte	$\mathrm{H_2SiFl_6}$	0,75	2,46	1,75
Salpetersyra	$\mathrm{HNO_3}$	0,92	1,94	1,92
Klorsyra	$\mathrm{HClO_3}$	0,91	1,97	1,91
Öfverklorsyra	HClO <sub>4</sub>	0,94	2,09	1,94
Svafvelsyra	$\mathrm{H_2SO_4}$	0,60	2,06	$2,_{19}$
Selensyra	$\mathrm{H_2SeO_4}$	0,66	2,10	2,31
Fosforsyra	$\mathrm{H_{3}PO_{4}}$	0,08	$^{2,3}_{2}$	1,24
Svafvelsyrlighet	$\mathrm{H_2SO_3}$	0,14	1,03	1,28
Vätesvafla	$_{2}^{\mathrm{L}}$ S	0,00	1,04	1,00
Jodsyra	$HIO_3$	0,73	1,30	1,73
	-			

410 ARRHENIUS, DISSOCIATIONEN HOS I VATTEN LÖSTA KROPPAR.

Substans.	Formel.	α	i = t/18,5	$i=1+(k-1)\alpha$
Fosforsyrlighet	$P(OH)_3$	0,46	1,29	$\frac{1}{1,46}$
Bőrsyra	$B(OH)_3$	0,00	1,11	1,00
Cyanväte	HCN	0,00	1,05	1,00
Myrsyra	НСООН	0,03	1,04	1,03
Ättiksyra	CH <sub>3</sub> COOH	0,01	1,03	1,03
Smörsyra	$C_3H_7COOH$		1,01	1,01
•	$(COOH)_2$	0,25	1,25	1,49
Vinsyra	$C_4H_6O_6$	0,06	1,05	1,11
Äppelsyra	$C_4H_6O_5$	0,04	1,08	1,07
Mjölksyra	$C_4H_6O_5$ $C_3H_6O_3$	0,03	1,00	
MJOIKSYIA	$O_3H_6O_3$	0,03	1,01	1,03.
	4. Sal	ter.		
Klorkalium	KCl	0,86	1,82	1,86
Klornatrium	NaCl	0,82	1,90	1,82
Klorlitium	LiCl	0,75	1,99	1,75
Klorammonium	NH <sub>4</sub> Cl	0,84	1,88	1,84
Jodkalium	KI	0,92	1,90	1,92
Bromkalium	KBr	0,92	1,90	1,92
Cyankalium	KCN	0,88	1,74	1,88
Kaliumnitrat	$KNO_3$	0,81	1,67	1,81
Natriumnitrat	$NaNO_3$	0,82	1,82	1,82
Ammoņiumnitrat	•	0,81	1,73	1,81
Kaliumacetat	$KC_2H_3O_2$	0,83	1,86	1,83
Natriumacetat	$NaC_2H_3O_2$	0,79	1,73	1,79
Kaliumformiat	KCHO,	0,83	1,90	1,83
Silfvernitrat	$AgNO_3$	0,86	1,60	1,86
Kaliumklorat	KClO <sub>3</sub>	0,83	1,78	1,83
Kaliumkarbonat	$K_2CO_3$	0,69	2,26	2,3-8
Natriumkarbonat		0,61	2,18	$_{2,_{2}_{2}}$
Kaliumsulfat	$K_2SO_4$	0,67	2,11	2,33
Natriumsulfat	$Na_2SO_4$	0,62	1,91	2,24
Ammoniumsulfat		0,59	2,00	2,17
Kaliumoxalat	$K_2C_2O_4$	0,66	2,43	$2,_{32}$
Klorbarium	BaCl <sub>2</sub>	0,77	2,63	2,54
	-			

öfversigt af k. vetensk.-akad. förhandlingar 1887, N:o 6. 411

Substans.	Formel.	u	i = t/18,5	$i = 1 + (k-1)\alpha$
Klorstrontium	$SrCl_2$	0,75	2,76	2,50
Klorkalcium	$CaCl_2$	0,75	2,70	2,50
Kopparklorid	$CuCl_2$		2,58	
Zinkklorid	$\mathbf{ZnCl_2}$	0,70	_	2,40
Bariumnitrat	$\mathrm{Ba(NO_3)_2}$	0,57	2,19	2,13
Strontiumnitrat	$Sr(NO_3)_2$	0,62	2,23	2,23
Kalciumnitrat	$\mathrm{Ca}(\mathrm{NO_3})_2$	0,67	2,02	2,33
Blynitrat	$\mathrm{Pb}(\mathrm{NO_3})_2$	0,54	2,02	2,08
Magnesiumsulfat	${ m MgSO_4}$	0,40	1,04	1,40
Ferrosulfat	$FeSO_4$	0,35	1,00	1,35
Kopparsulfat	CuSO <sub>4</sub>	0,35	0,97	1,35
Zinksulfat	$ZnSO_4$	0,38	0,98	1,38
Kopparacetat	$\mathrm{Cu}(\mathrm{C_2H_3O_2})_2$	0,33	1,68	1,66
Klormagnesium	$\mathrm{MgCl}_2$	0,70	2,64	2,40
Qvicksilfverklorid	$\mathrm{HgCl}_2$	0,03	1,11	1,05
Jodkadmium	$\mathrm{CdI}_2$	0,28	0,94	1,56
Kadmiumnitrat	$\mathrm{Cd}(\mathrm{NO_3})_2$	0,73	$2,_{32}$	2,46
Kadmiumsulfat	$CdSO_4$	0,35	0,75	1,35

De tre sista siffrorna i tredje kolumnen (för i=t/18,5) äro ej liksom alla de öfriga i samma kolumn hemtade ur Raoult's arbeten¹), utan ur äldre uppgifter af Rüdorff²), hvilken vid sina försök använde mycket stora qvantiteter substans, hvarför dessa tre siffror ej kunna anses ega synnerlig hög grad af noggrannhet. Värdet på  $\alpha$  är beräknadt ur siffror af Kohlrausch³), Ostwald⁴) (för syror och baser) och några få uppgifter af Grotrain (för syror och baser) och några få uppgifter af Grotrain (för syror och baser) och några få uppgifter af Grotrain (för syror och baser) och några få uppgifter af Grotrain (för syror och baser) och några få uppgifter af Grotrain (för syror och baser) och några få uppgifter af Grotrain (för syror och baser) och några få uppgifter af Grotrain (för syror och baser) och några få uppgifter af Grotrain (för syror och baser) och några få uppgifter af Grotrain (för syror och baser) och några få uppgifter af Grotrain (för syror och baser) och några få uppgifter af Grotrain (för syror och baser) och några få uppgifter af Grotrain (för syror och baser) och några få uppgifter af Grotrain (för syror och baser) och några få uppgifter af Grotrain (för syror och baser) och några få uppgifter af Grotrain (för syror och baser) och några få uppgifter af Grotrain (för syror och baser) och några få uppgifter af Grotrain (för syror och baser) och några få uppgifter af grotrain (för syror och baser) och några få uppgifter af grotrain (för syror och baser) och några få uppgifter af grotrain (för syror och baser) och några få uppgifter af grotrain (för syror och baser) och några få uppgifter af grotrain (för syror och baser) och några få uppgifter af grotrain (för syror och baser) och några få uppgifter af grotrain (för syror och baser) och några få uppgifter af grotrain (för syror och baser) och några få uppgifter af grotrain (för syror och baser) och några få uppgifter af grotrain (för syror och baser) och några få uppgifter af grotrain (för syror och baser) och några få uppgifter af grotrain (för syro

RAOULT: Ann. d. Ch. et d. Phys. [5], 28, 133 (1883), [6], 2, 66, 99, 115 (1884), [6], 4, 401 (1885).

<sup>2)</sup> RÜDORFF: OSTWALD'S Lehrb. d. allg. Chemie Bd. I, s. 414.

<sup>3)</sup> KOHLBAUSCH: Wied Ann. 6, s. 1 och 145 (1879), 26, s. 161 (1885).

OSTWALD: Journ. f. pr. Ch. [2], 32, 300 (1885), [2], 33, 352 (1886), Zeitschr. f. phys. Ch. I, s. 74 och 97 (1887).

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup>) Grotrian: Wied. Ann. 18, 177 (1883).

<sup>6)</sup> KLEIN: Wied. Ann. 27, 151 (1886).

storheterna äro lätta att ganska noggrannt beräkna. Felet i de ur dessa  $\alpha$ -värden beräknade i-värden torde ej uppnå mer än 5 procent. De ur Kohlrausch's siffror beräknade  $\alpha$ - och i-värden äro något osäkrare, hufvudsakligen emedan maximivärdet för den molekylära ledningsförmågan i många fall är föga kändt. Ännu mera gäller detta om de ur Grotrian's och Klein's siffror beräknade  $\alpha$ - och i-värden. De ur dessa sistnämnda siffror beräknade i-värden torde i ogynnsamma fall kunna uppvisa fel af 10 à 15 procent. Hvad noggrannheten af Raoult's siffror angår, så är den rätt svår att uppskatta; att döma af siffrorna sjelfva (för mycket nära beslägtade kroppar) torde fel af inemot 10 procent ej vara osannolika.

Anmärkas bör också, att i ofvanstående tabell för fullständighetens skull upptagits alla de kroppar, för hvilka en beräkning af i enligt de båda metoderna varit möjlig, äfvensom att då stundom för en kropp (kopparklorid och tetrametylammoniumhydrat) uppgifter om ledningsförmåga saknades, för jemförelses skull dessa siffror hemtats från uppgifterna om en annan mycket närbeslägtad kropp (zinkklorid och tetraætylammoniumhydrat), hvilkas elektriska egenskaper ej i nämnvärd mån kunna vara skiljaktiga från de förut nämnda kropparnes.

Bland de siffror på i, som visa en synnerligen stor differens, bör redan från början den för  $\mathrm{H_2SiFl_6}$  utrangeras, då Ostwald visat, att efter all sannolikhet denna syra i vattenlösning delvis omsättes till 6HFl och  $\mathrm{SiO_2}$ , hvaraf det stora värdet på i i näst sista kolumnen förklaras. Ett försök att förklara andra större differenser mellan de båda i-värdena torde böra uppskjutas tills noggrannare siffror föreligga.

En omständighet, som, om också ej i synnerligt hög grad, minskar jemförligheten mellan siffrorna i de båda sista kolumnerna, är att de egentligen gälla för temligen olika temperaturer. Siffrorna i näst sista kolumnen äro naturligtvis giltiga för temperaturer strax under 0° C., då de äro hemtade ur försök öfver (obetydliga) nedsättningar i frystemperaturen hos vatten. Deremot äro siffrorna i sista kolumnen för syror och baser giltiga

vid + 25° C. (OSTWALD'S försök), för salterna vid + 18° C. Sista kolumnens siffror för oledare äro naturligtvis giltiga äfven vid 0° C., då dessa kroppar äfven vid denna temperatur ej i märkbar grad bestå af aktiva (dissocierade) molekyler.

Emellertid torde likväl otvifvelaktigt ur en jemförelse mellan de båda sista kolumnernas siffror framgå en synnerligt starkt utpräglad parallelism mellan desamma. Detta visar indirekt, att efter all sannolikhet de antaganden, från hvilka jag utgått vid dessa siffrors beräkning, i hufvudsak äro riktiga. Dessa antaganden voro:

- 1) Att van T'Hoff's lag är giltig ej blott för »flertalet kroppar» utan i alla kända fall, äfven de som förut betraktats såsom undantag (elektrolyters vattenlösningar).
- 2) Att hvarje elektrolyt (i lösning) utgöres af dels (i elektriskt och kemiskt afseende) aktiva molekyler dels af inaktiva sådana, hvilka dock vid utspädning omdanas i aktiva, så att i ytterst utspädda (vatten-) lösningar endast aktiva molekyler förekomma.

De invändningar, som från kemisk sida antagligen kunna framställas mot ofvanstående åskådning, äro hufvudsakligen desamma, som gjorts mot CLAUSIUS' hypotes och hvilka jag förut sökt visa vara fullkomligt ohållbara¹). Ett upprepande af dessa invändningar torde derför vara öfverflödigt. Endast en synpunkt vill jag framhålla nämligen, att oaktadt den lösta kroppen på kärlväggen utöfvar ett osmotiskt tryck, som om hans molekyler vore delvis dissocierade i sina joner, så är dock den dissociation, som här kommer i fråga, ej fullt jemförlig med den, som eger rum vid sönderfallandet af t. ex. ett ammoniumsalt vid högre temperatur. Dissociationsprodukterna (jonerna) äro nämligen i det förra fallet laddade med (mycket stora) qvantiteter elektricitet af motsatt art för de båda slagen och derigenom uppstå vissa betingelser (elektricitetens inkompressibilitet), hvarur framgår, att jonerna ej utan betydlig uppoffring af energi kunna

<sup>1)</sup> I mitt citerade arbete, Del 2, s. 6 och s. 31.

414 ARRHENIUS, DISSOCIATIONEN HOS I VATTEN LÖSTA KROPPAR.

skiljas från hvarandra<sup>1</sup>). Deremot kan man, enligt hvad erfarenheten visar, vid vanlig dissociation, der sådana betingelser ej ega rum, i allmänhet skilja sönderdelningsprodukterna från hvarandra.

De båda ofvan stående antagandena äro af den allra största betydelse ej blott i teoretiskt afseende, i det de i en ofantlig massa fall tillåta en förut okänd inblick i lösningarnes väsende, utan äfven det förra i högsta grad i praktiskt afseende. Skulle det nämligen visa sig, hvad jag försökt göra i hög grad sannolikt, att van T'Hoff's lag eger allmän giltighet, så har kemisten i sin hand ett (synnerligen beqvämt) medel att bestämma molekylarvigten hos hvarje i någon vätska löslig kropp<sup>2</sup>).

Tillika torde det tillåtas mig att påpeka det intressanta faktum, att ofvanstående eqvation (1) anger ett samband mellan de båda storheterna i och  $\alpha$ , hvilka två storheter spela hufvudrollen i de två från helt olika synpunkter utgående kemiska teorier, hvilka under den sista tiden utvecklats af VAN T'Hoff och mig. I betraktande af de vigtiga frågor, som kunna erhålla en belysning genom ofvan antydda åskådning, äfvensom af den omständigheten, att, på grund af den stora mängd derför nödiga iakttagelsematerial, en noggrannare utförlig diskussion ej kan med det snaraste sättas i verket, har jag ej tvekat att framlägga ofvan utförda beräkningar, oaktadt, såsom ofvan antydts, observationsmaterialet för närvarande lemnar åtskilligt öfrigt att önska.

<sup>1) 1.</sup> c. Del 2, s. 8.

<sup>2)</sup> Jfr Raoult: Ann. d. Ch. et d. Phys. [6] 8, 317 (1886), Paternò och Nasini Berl. Ber. s. 2527 (1886).

Öfversigt af Kongl. Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar 1887. N:o 6. Stockholm.

Vätskors volyms- och täthets-förändringar genom gasabsorption.

# Af Knut Ångström.

[Meddeladt den 8 Juni 1887 genom E. EDLUND.]

1. För flera år sedan framlade författaren en redogörelse för en liten undersökning öfver vattnets volymsförökning genom gasabsorption 1). Då denna undersökning i molekylarfysiskt afseende och för en riktig uppfattning af absorptionens natur syntes mig vara af vigt, var min afsigt att i mer omfattande skala fullfölja densamma och utsträcka den äfven till andra vätskor än vatten. Omständigheterna hafva likväl hittills hindrat mig att fullfölja min afsigt, och först under våren 1887 har jag kunnat egna mig deråt. Ehuru jag ingalunda anser, att jag nu bragt denna undersökning till sitt slut, tror jag mig dock böra meddela de hittills vunna resultaten, då de icke torde sakna sitt intresse, och då ett uppehåll i undersökningen måste göras under sommarmånaderna. Jag skall dervid redogöra för den nya af mig använda metoden för de i fråga varande bestämningarna, för de hittills vunna observationsresultaten samt de slutsatser, som direkt kunna dragas ur dessa, i hopp om att i en senare afhandling få fullständiga mina undersökningar på detta område.

Från tiden efter offentliggörandet af min undersökning öfver vattnets volymsförökning genom gasabsorption hafva två nya

Öfversigt af K. Vet.-Akad. Förh. N:o 6, p. 37, 1881, och Wied. Ann. 15, p. 297, 1882.

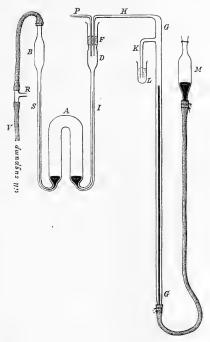
arbeten i hithörande ämne tillkommit, båda af A. Blümcke. I det förra af dessa 1) beskrifver författaren sin metod samt meddelar bestämningar öfver vattnets volyms- och täthets-förändring vid absorption af kolsyra; i den senare2) samma förändring med afseende på etylalkohol och kolsyra. Herr Blümckes undersökning grundar sig på bestämning af förändringen i vätskans specifika vigt vid gasabsorption, och han använder härför en slags med spegel försedd volymsareometer, hvars angifvelser afläsas med kikare och skala. Då denna areometer befinner sig i ett fullständigt slutet med starka väggar försedt absorptionskärl, eger metoden den stora fördelen att kunna utan svårighet användas vid ganska höga tryck. Emellertid tillkomma flera svåra korrektioner, så t. ex. för areometerns sammantryckning, för ljusets brytning vid utgåendet från absorptionskärlet m. m., hvilka icke torde kunna göras med tillräcklig noggranhet. De afvikelser, som finnas mellan Herr Blümckes bestämningar å ena sidan samt Herrar Mackenzie och Nichols och mina å den andra, torde äfven till stor del bero på dessa omständigheter. För bestämningar af volymsförökning hos vätskor med liten absorptionsförmåga torde denna metod äfven vara för okänslig.

2. I min förut nämnda afhandling har jag för att bestämma vätskors volymsförökning genom gasabsorption angifvit en metod, hvilken eger fördelen att gasens och vätskans volym kunna hvar för sig med noggranhet bestämmas, utan att vätskan under försöket behöfver utsättas för afdunstning. Denna metod är dock synnerligen mödosam, och då man blott kan successivt införa i vätskan små gasqvantiteter, hvarföre, så vida icke undersökningen skall blifva allt för tidsödande, den totala i vätskan införda gasqvantiteten blir liten, är det tydligt att, synnerligen för vätskor med stor absorptionskoefficient, noggranheten vid bestämningen ej blir så stor, som den man kunnat vinna genom att arbeta med större gasqvantiteter. På grund häraf har jag i den nu föreliggande undersökningen öfvergifvit min äldre metod och

<sup>1)</sup> Wied. Ann. N. F. 23, p. 404, 1884.

<sup>2)</sup> Wied. Ann. N. F. 30, p. 243, 1887.

begagnat mig af en ny, som befriad från den föregåendes olägenheter dock eger alla dess fördelar. Nedanstående fig. återgifver i hufvudsak de nya anordningarna. Själfva dilatometern A utgöres af en U-formig reservoir med sin böjning vänd uppåt och med två dilatometerrör S och I. De båda dilatometerrören äro graderade i mm och bära i öfre ändarna hvar sin mindre reservoir. Denna är hos det ena röret, S-röret, jämntjock men afsmalnande upp-



till, hos det andra, I-röret, är deremot reservoiren på midten något insnörpt, så att en något konisk korkpropp F kan skjutas ned till nämnda insnörpning. Denna korkpropp är genomborrad på två ställen, dels för kapillärröret P, dels för fortsättningen af röret H, hvilket leder till apparatens andra del, som tjänar att upptaga, förvara och uppmäta den för försöken afsedda gasen. Röret GG är här den egentliga gasbehållaren, som medelst en kautschukslang står i förbindelse med reservoiren M, hvilken innehåller qvicksilfver, som sålunda äfven afspärrar gasen i gasröret G. För att kunna med större noggranhet sätta den i

G-röret inneslutna gasen under atmosferens tryck, är detta försedt med en liten svafvelsyremanometer, bestående af ett nedåtgående kapillärrör K och en liten reservoir L med koncentrerad svafvelsyra, i hvilken det förra skjuter ned med sin öppna ända. Sedan man förut öfvertygat sig om kapilläruppsugningens storlek, kan man sålunda alltid genom lämplig inställning af reservoiren M bringa den i G-röret inneslutna gasen under atmosferens tryck.

Genom kokning under sugpump fylles dilatometern med den gasfria vätska, som skall undersökas, på sådant sätt att qvicksilfver får fylla de nedåtvända spetsarna af reservoiren A och kapillärrören S och I. Särskild omsorg måste härvid nedläggas på att befria rören S och I från vätska, som stannat qvar efter fyllningen. Genom att vid rummets temperatur borttaga allt öfverflödigt qvicksilfver ur reservoirerna B och D samt derpå något afkyla reservoiren A, drager sig qvicksilfret i kapillärrören tillbaka till rörens nedre krökning. Införes nu i rören ett mycket fint kapillärrör, som står i förbindelse med en sugpump, så kan man genom att suga en torr luftström derigenom på några ögonblick få dem torra.

Den fyllda dilatometern nedsättes på ett litet stativ i en större behållare af förtennt järnbleck, hvilken åter är nedsatt i en ännu större af trä. Mellanrummet är fyldt med sågspån. Proppen F med den deri inskjutna spetsen af H-röret nedsättes i D, och för att få denna förbindning att sluta fullkomligt tätt påhälles qvicksilfver, som sålunda får fylla den öfre delen af reservoiren D. För att fylla G-röret med gas höjes reservoiren M, så att qvicksilfret stiger upp till förgreningen till svafvelsyremanometern, L nedskjutes, så att svafvelsyran i röret K får rinna ut, och röret P sättes i förbindelse med den gasutvecklingsapparat, som man vill använda. Den rena och väl torkade gasen får nu strömma genom röret P, reservoiren D, röret H och ut genom manometerröret K. Då all luft är utdrifven skjutes reservoiren L åter upp, M sänkes långsamt, och G får sålunda fyllas med gas. Då detta skett, igensmältes kapillärröret P, hvarvid tydligen den införda gasmassan är lufttätt afspärrad. G-röret är deladt i dm, men längs detsamma med graderingen vänd mot röret kan en 100 mm lång i mm delad skala skjutas upp och ned. Graderingen på denna skala löper nedåt, och vid 0-punkten är en enkel sigtinrättning, som tillåter en noggrann inställning af denna 0-punkt på qvicksilfvermeniskens höjdpunkt. Man kan nu direkt på skalan afläsa afståndet till närmast lägre decimeterdelstreck och derigenom bestämma qvicksilfrets ställning i G-röret.

Behållaren fylles med sönderstött is och täckes med ett lock. Sedan dilatometern antagit konstant temperatur, borttages så mycket qvicksilfver ur reservoiren S, att återstoden står upp i dilatometerrören något öfver behållarens lock. Med kikare afläses noga qvicksilfrets ställning i de graderade rören upprepade gånger, tills man öfvertygat sig om, att temperaturen hos vätskan i dilatometern är konstant.

Vill man införa gas i dilatometern, förbindes reservoiren Smedelst slangen V med en sugpump. I förbindningsröret är insatt ett T-rör R, och man behöfver sålunda blott med ett finger tilltäppa öppningen härå för att åstadkomma sugning i B. Å andra sidan är tydligt, att man härigenom kan plötsligt återställa atmosfertrycket i B. Reservoiren M inställes så, att manometern K visar, att gasen i G står under atmosferens tryck. Qvicksilfverpelarens ställning i G samt temperatur och barometertryck afläsas. Derpå tilltäppes T-röret. Qvicksilfret suges upp i S-röret, sjunker dervid i I-röret, och snart inströmmar gas i dilatometern A. Härunder måste man noga passa på och höja reservoiren M, så att svafvelsyran från L icke vid det minskade trycket må insugas i G-röret. Då man sålunda infört så mycket gas man önskar, öppnar man åter T-röret så mycket, att qvicksilfret i I-röret återtager sin förra ställning, inställer åter M såsom nyss blifvit beskrifvet och afläser qvicksilfrets ställning i G-röret, hvarigenom man finner den införda gasens volym, och sedan denna absorberats, finner man den härigenom förorsakade volymsförökningen genom att ånyo afläsa qvicksilfrets ställning i I- och S-rören.

3. Vid föreliggande undersökning har jag begagnat mig af två dilatometrar af cirka 60 kcm rymd. Rören till dessa äro delade i hela mm, och volymen af hvarje delstreck är noga bestämd. Den är för den ena apparaten för I-röret = 0,492 och för S-röret = 0,481 samt för den andra för I-röret = 0,494 och för S-röret = 0,500, allt kmm. Volymen af hvarje mm af G-röret är 17,68 kmm.

För att om möjligt få en öfversigt af förhållandena vid vätskors volymsförökning genom gasabsorption, är det af vigt att undersöka så många olika vätskor som möjligt. De af mig nu undersökta äro: kloroform, nitrobenzol, benzol, metylalkohol, etylalkohol och eter. Dessa vätskor äro för denna undersökning särkildt preparerade rena hos Dr C. Kahlbaum i Berlin. Då emellertid dessa undersökningar, trots den vigare metod jag nu användt, dock äro mycket tidsödande, har jag för närvarande nödgats inskränka gasernas antal till 3, nämligen kolsyra, vätgas och luft, hvilka för mig varit lättast att framställa rena.

I de utdrag ur observationsboken, som följa här nedan, anföras dels den i vätska införda, till 0° och 760 mm. tryck reducerade gasvolymen G, dels den totala häraf förorsakade volymsförökningen  $\Delta v$ , dessa båda qvantiteter angifna i kmm. Förhållandet mellan den af en viss gasmängd förorsakade volymsförökningen och denna gasmängds egen volym vid 0° och 760 mm har jag kallat absorptionsdilatationskoefficient, och denna qvantitet  $\frac{\Delta v}{G}$  återfinnes i tabellerna under rubriken  $\delta$ . Enligt föregående undersökning är  $\delta$  för en viss vätska och en viss gas konstant.

Noggranheten vid de särskilda bestämningarna af  $\delta$  är naturligtvis beroende på den införda gasvolymens storlek. Det största felet vid bestämningen af absorptionsdilatationskoefficienten har sin grund i en felaktig bestämning af vätskans volymsförökning. I ofördelaktigaste fall och under antagande af, att man kan begå ett fel vid afläsningen af dilatometerrören på 0,1 mm, blir felet i resultatet ungefär  $\pm 0,0001$ . I några fall afvika

dock enskilda bestämningar mer från medelvärdet. Orsaken härtill är att söka i det inflytande, som temperaturdilatationen spelar vid nu undersökta vätskor och svårigheten att hålla temperaturen i dilatometern absolut på 0°. På grund häraf törs jag icke, utom i de fall då observationsserien är längre, tilldela de anförda medelvärdena af  $\delta$  större noggranhet än på ungefär  $\pm$  0,00004. Vätskornas specifika vigt vid 0° är bestämd med pyknometer. Alla bestämningar af abs.-dil.-koefficienten referera sig, såsom af föregående beskrifning är tydligt, till 0°. Smältpunkterna för benzol och nitrobenzol ligga visserligen flera grader öfver 0°, men med någon försigtighet har det icke mött nämnvärda svårigheter att hålla dessa vätskor i öfverkyldt tillstånd vid 0°.

Tabell I. Kloroform (spec. vigt = 1,51706).

F	Kolsy	ra.		Luft			Vätga	ıs.
G	Δv	$\frac{{\it \Delta} v}{{\it G}} = \delta$	G	$\Delta v$	$\frac{\Delta v}{G} = \delta$	G	$\Delta v$	$\left  rac{arDelta v}{G} = \delta  ight $
4244 4990 —	7,92 9,43	0,00187	3260 3178 2664	6,45 6,57 5,59	0,00198 0,00207 0,00210	2423 2143 —	3,78 3,49	0,00156
	Med. =	0,00188		Med. ==	0,00205		Med. ≔	0,00160

Tabell II. Nitrobenzol (spec. vigt = 1,22283).

Kolsyra.					
G	$\Delta v$	$\frac{\Delta v}{G} = \delta$			
3180	5,22	0,00164			
3835	6,31	0,00164			
2503	2,00	0,00179			
2989	5,12	0,00171			
3380	5,42	0,00160			
3162	2,60	0,00170			
	Med. =	0,00168			

Tabell III. Benzol (spec. vigt = 0.90008).

	Kolsy	ra.		Luft		-	Vätga	s.
G	$ \Delta v $	$\frac{\Delta v}{G} = \delta$	G	$\Delta v$	$\frac{\varDelta v}{G} = \delta$	G	Δυ	$\left  rac{arDelta v}{G} = \delta  ight $
3670	7,30	0,00199	4893	10,02	0,00205	1721	3,01	0,00175
5061	10,02	0,00198	2183	4,68	0,00214	2038	3,56	0,00175
5238	10,65	0,00203	1972	4,52	0,00229	2268	3,63	0,00160
	Med. =	0,00200		Med. =	0,00216		Med. =	0,00170

Tabell IV. Metylalkohol (spec. vigt = 0.81002).

Kolsyra.		Luft.		Vätga	a s.
$G \qquad \Delta v \qquad \frac{\Delta v}{G} = \delta$	G	$\Delta v  \frac{\Delta v}{G} = 6$	G	$\Delta v$	$\left  rac{arDelta v}{G} = \delta  ight $
5473 9,99 0,00183	2439	4,90 0,00200	2419	3,67	0,00152
6332 11,63 0,00184	2910	$\begin{array}{c cccc} 5,84 & 0,00201 \\ \hline ed. = & 0,00201 \end{array}$	2510	4,03	0,00161

Tabell V. Etylalkohol (spec. vigt = 0.80715).

I	Kolsy	ra.	Luft.			Vätgas.		
G	$\Delta v$	$\frac{\Delta v}{G} = \delta$	G	$\Delta v$	$\left  \frac{\varDelta v}{G} = \delta \right $	G	$ \Delta v $	$\left  \frac{\Delta v}{G} = \delta \right $
2245	4,04	0,00180	2808	5,37	0,00191	1419	2,19	0,00154
2199	3,94	0,00179	2672	5,52	0,00207	2091	3,36	0,00161
2473	4,47	0,00181	2737	5,77	0,00211	1799	2,67	0,00148
1006	1,95	0,00195	_			1998	2,95	0,00148
3144	5,89	0,00187	_	_		1875	2,82	0,00150
3499	6,57	0,00188			_	-		_
2516	4,78	0,00190		_	_		_	
3362	6,28	0,00187				_	-	
3207	5,98	0,00186	_	_	_	-		
3534	6,37	0,00180			_	_		-
	Med. =	0,00185		Med. =	0,00203		Med. =	0,00152

Tabell VI. Eter (spec. vigt = 0.73631).

]	Kolsy	r a.		Luft	74		Vätga	8.
G	$\Delta v$	$\left rac{arDelta v}{G} ight =\delta$	G	$\Delta v$	$\frac{\Delta v}{G} = \delta$	G	$\Delta v$	$\left  \frac{\Delta v}{G} = \delta \right $
3672 4854 1144 7372 2112	7,56 9,35 2,39 14,31 4,12	0,00206 0,00193 0,00209 0,00194 0,00195	2653 3578 3165 2933 2588	6,62 8,57 7,36 7,05 6,14	0,00249 0,00240 0,00233 0,00240 0,00237	2352 2790 2515 2923 2494 2310	4,82 5,25 4,18 5,55 4,26 4,24	0,00205 0,00188 0,00166 0,00190 0,00171 0,00184
	Med. =	0,00200		Med. =	0,00240		Med. =	

För att underlätta öfversigten sammanföras i nedanstående tabell media ur de föregående jämte motsvarande värden för vatten, hemtade ur föregående afhandling. Tabellens uppställning torde lätt utan närmare förklaring förstås.

Tabell VII.

	Kolsyra $\delta_1$	Luft $\delta_2$	Vätgas $\delta_3$	$rac{\delta_1}{\overline{\delta_3}}$	$\frac{\delta_2}{\delta_3}$
Kloroform	0,00188	0,00205	0,00160	1,18	1,28
Nitrobenzol	0,00168			_	
Vatten 1)	0,00130	0,00143	0,00106	1,23	1,35
Benzol	0,00200	0,00216	0,00170	1,18	1,27
Metylalkohol	0,00184	0,00201	0,00157	1,17	1,28
Etylalkohol	0,00185	0,00203	0,00152	1,22	1,34
Eter	0,00200	0,00240	0,00184	(1,09)	1,30
			Med. =	1,20	1,30

I tabellens 5.te och 6:te kolumner finnas under rubrikerna  $\frac{\delta_1}{\delta_3}$  och  $\frac{\delta_2}{\delta_3}$  förhållandena mellan abs.-dil.-koefficienten för kolsyra och vätgas samt luft och vätgas ide särskilda vätskorna. Häraf synes

<sup>1)</sup> Dessa värden äro tagna ur min föregående undersökning och äro icke af så stor noggranhet som de öfriga.

först att storleksordningen för  $\delta$  inom olika vätskor är densamma; i alla de undersökta vätskorna är nämligen  $\delta_2 > \delta_1 > \delta_3$ . I själfva verket visar en närmare granskning af den tillförlitlighet, som vi hafva att tillmäta de funna värdena på  $\frac{\delta_1}{\delta_3}$  och  $\frac{\delta_2}{\delta_3}$ , att dessa qvantiteter inom gränserna af felen i bestämningen af  $\delta$  äro konstanta med undantag af  $\frac{\delta_1}{\delta_3}$  för eter<sup>1</sup>). Detta senare undantag bevisar dock alls icke, att vi icke här kunna hafva en lag af allmännare giltighet. Det ligger nämligen nära till hands att antaga, att den här observerade afvikelsen beror på en bildning af kolsyreeter, hvarvid vi sålunda icke skulle hafva att göra med ett rent absorptionsfenomen.

För att se huru volymsförökningen förhåller sig vid gasblandningar, har jag anstält några försök, i det jag efter att hafva låtit vätskan absorbera en viss gas sedan äfven bestämt dess volymsförökning för en annan. Följande tabell innehåller de härvid funna resultaten. Alkoholen hade före de gjorda bestämningarna fått absorbera 3873 kmm vätgas; etern 19154 kmm kolsyra.

Tabell VIII.

Alkoho	ol•(vätgas)	kolsyra.	Eter-(kolsyra)-vätgas.				
G	$\Delta v$	$\frac{\Delta v}{G} = \delta$	G	Δv	$\frac{\Delta v}{G} = \delta$		
4066 4841	7,69 8,90	0,00189 0,00184	2412 2327 2260	4,38 3,83 4,34	0,00186 0,00165 0,00192		
	Med. =	0,60187		Med. ==	0,00181		

Af en jämförelse mellan denna sista tabell och tabell VI framgår således, att abs.-dil.-koefficienten är oberoende af, huruvida vätskan före försöket är gasfri. Volymsförökningen på grund af absorption af två gaser är således lika med summan

 $<sup>^{1})</sup>$  Afvikelserna för vatten äro något större, men här äro äfven felen i bestämningen af  $\delta$  större.

af den af hvarje gas särskildt förorsakade. Hafva vi en gasblandning, torde utan tvifvel detsamma gälla äfven för denna, så att i detta fall vätskans volymsförökning blir lika med summan af de af hvarje gas i och för sig förorsakade volymsförökningarna.

På grund af hvad vi sålunda funnit, skulle den nyss anförda lagen för proportionalitet beträffande nu undersökta vätskor gälla icke blott för luft, vätgas och kolsyra, utan äfven för luftens beståndsdelar, syre och qväfve. Såsom en allmän åtminstone approximativ regel må således gälla: då gaser absorberas i en vätska, stå de af lika volymsmängder gas förorsakade volymsförökningarna hos vätskan till hvarandra i bestämda förhållanden.

Huru sträng giltighet och huru stor utsträckning man har att tillägga denna lag, må vidare undersökningar närmare bestämma.

4. På grund af föregående bestämningar är det lätt att beräkna ändringen i specifika vigten hos vätskor genom gasabsorption. Då denna fråga dels varit föremål för särskilda undersökningar med negativa resultat, dels har en rent praktisk betydelse för experimentalfysikern vid bestämningen af kroppars spec. vigt, har jag utfört nämnda beräkning i de fall, som här föreligga.

Herr A. Schleiermacher har genom vägning med pyknometer sökt bestämma gasabsorptionens inflytande på vattnets spec. vigt<sup>1</sup>). Han kunde dock icke på detta sätt bestämma detta inflytande, men slöt på grund af en diskussion af undersökningens noggranhet, att ändringen i spec. vigten hos vatten genom luftabsorption icke kan öfverstiga  $\pm 0,00002$ .

Beträffande ändringen i spec. vigten genom absorption af kolsyra föreligga mera positiva resultat, då denna på grund af absorptionens storlek varit lättare att bestämma. De sista bestämningarna torde vara de redan förut omtalade af BLÜMCKE beträffande kolsyra i vatten och i alkohol. Då vatten af 2°—5°

<sup>1)</sup> Wied. Ann. 8, p. 53, 1879.

får absorbera en lika stor volym kolsyra af 0° och 760 mm tryck, ökas dess spec. vigt från 1,0000 till 1,0004, och under samma förhållanden ökas alkoholens spec. vigt från 0,8071 till 0,8075. Dessa af Herr BLÜMCKE funna värden äro dock utan tvifvel något för låga.

Då jag icke är i tillfälle att uppgifva absorptionskoefficienten för alla de vätskor, som jag användt, har jag beräknat spec. vigten för absorption af en med vätskan lika stor volym gas af 0° och 760 mm tryck. Är vigten på volymsenheten vätska = p, vigten på volymsenheten gas af 0° och 760 mm tryck =  $p_1$ , samt abs.-dil.-koefficienten =  $\delta$ , så är vätskans spec. vigt efter absorption af en lika volym gas:

$$S = \frac{p + p_1}{1 + \delta}.$$

Ändringen i spec. vigten genom gasabsorption är derför beroende på vätskans spec. vigt, dess abs.-dil.-koefficient samt gasens spec. vigt. Inom gränserna för denna undersöknings noggranhet kan ofvanstående formel helt enkelt skrifvas:

$$S = p + p_1 - p\delta.$$

Det är enligt denna formel och på grund af föregående bestämningar af  $\delta$  som nedanstående tabell är beräknad. Denna innehåller i andra kolumnen vätskornas spec. vigt vid 0°, i tredje, femte och sjunde deras spec. vigt efter absorption af kolsyra, luft och vätgas, i fjerde, sjette och åttonde respektive ändringar i spec. vigten. Dessa ändringar äro exakta på omkring  $\pm$  0,00004 utom för vatten, för hvilket noggranheten torde vara något mindre.

Tabell IX.

	Spec. vigt og gasfri.	Spec. vigt efter abs. af \( \sigma \) kolsyra.	S <sub>1</sub> —S	Spec. vigt efter abs. af 2 luft.	$S_2$ — $S$	Spec. vigt efter abs. af & vätgas.	S <sub>3</sub> —S
Kloroform	1,51706	1,51618	0,00088	1,51524	0,00182	1,51472	-0,00234
Nitrobenzol.	1			1		_	_
Vatten	0,99987	1,00054	+ 0,00067	0,99973	0,00014	0,99890	- 0,00097
Benzol	0,90008	0,90025	+ 0,00017	0,89943	-0,00065	0,89864	-0,00144
Metylalkohol	0,81002	0,81050	+ 0,00048	0,80968	0,00034	0,80884	-0,00118
Etylalkohol	0,80715	0,80763	+ 0,00048	0,80680	-0,00035	0,80601	- 0,00114
Eter	0,73631	0,73681	+ 0,00050	0,73583	-0,00048	0,73505	-0,00126

Af denna tabell synes, att spec. vigten hos en vätska kan öka eller minska genom gasabsorption, att den vid absorption af luft och vätgas minskar för alla de undersökta vätskorna, så äfven för de specifikt tunga vätskorna vid deras absorption af kolsyra, men att de lättare deremot, och bland dessa äfven vatten, vid sistnämnda absorption öka i spec. vigt. Storleken af denna ändring varierar äfven ganska betydligt och uppgår ända till 0,002. Då emellertid abs.-koefficienten för luft i de flesta fall torde vara ganska liten, kommer vid spec. vigtsbestämningar inflytandet af gasabsorptionen att vara betydligt mindre än hvad ofvan synes, då de här anförda beräkningarna hänföra sig till en absorption af en med vätskan lika volym gas. Då för vatten enligt Bunsen abs.-koefficienten vid  $0^{\circ}$  är = 0,0247, blir ändringen i spec. vigten vid vattnets mättning med luft vid  $0^{\circ}$ blott = 0,0000035. Vi se sålunda, att i de fall då icke en ytterst stor noggranhet åsyftas, det är likgiltigt, om man vid en spec. vigtbestämning använder fullständigt luftfritt vatten eller icke. Är det deremot fråga om bestämning af spec. vigten af en vätska, hvars abs.-koefficient man icke känner, torde det emellertid vara bäst att först befria den från absorberad luft, då ganska lätt luftabsorptionen torde kunna åstadkomma en ändring i spec. vigten redan i fjerde decimalen.

5. D:r W. OSTWALD har sammanstält de af mig funna abs.-dil.-koefficienterna1) samt några af SARRAU med stöd af AMAGATS experiment enligt CLAUSII formel för gastillståndet beräknade »covolumina», och af en visserligen icke synnerligen tillfredsställande öfverensstämmelse dem emellan uttalat den slutsats, »att gasens volym vid absorption i en vätska nästan fullständigt reduceras till dess molekylers volym». För en viss proportionalitet mellan abs.-dil.-koefficienterna och molekularvolumina talar äfven den af mig förut påpekade analogien mellan förhållandet mellan gasernas volymer vid absorption och vid mycket starkt tryck. Det första vilkoret för att denna analogi skall hafva någon allmännare betydelse är äfven uppfyldt i det vi i det föregående hafva sett, att abs.-dil.-koefficienten för skilda gaser äfven inom skilda vätskor bibehåller sin storleksordning, ja till och med i skilda vätskor synes stå i samma förhållande till hvarandra. Den absoluta storleken af volymsförökningen är således beroende på vätskans och gasens natur; förhållandena abs.-dil.-koefficienterna emellan synas vara oberoende af vätskans natur.

Emellertid synes mig gasabsorptionen vara ett vida mer kompliceradt fenomen, än att vi a priori skulle kunna våga att omedelbart från abs.-dil.-koefficienternas storleksförhållanden sluta till respektive gasmolekylers. Härtill och till ett närmare ingående på absorptionsfrågans teoretiska del skall jag dock återkomma efter att hafva i vissa afseenden fullständigat mitt observationsmaterial och bestämt de använda vätskornas vigtigaste fysikaliska konstanter.

Stockholms Högskolas Fysiska Institut, Juni 1887.

<sup>1)</sup> Stöchiometrie, p. 356, 1885.

Öfversigt af Kongl. Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar, 1887. N:o 6. Stockholm.

# Undersökningar öfver istiden.

# Af Otto Torell.

#### III.

Temperaturförhållandena under istiden samt fortsatta iakttagelser öfver dess aflagringar.

[Meddeladt den 8 Juni 1887.]

'Vid istidens inträdande afsattes af den skandinaviska inlandsisens jökelelfvar ofvanpå de preglaciala formationerna sand och grus samt uti större bäcken leror. Dessa aflagringar, hvilka i Sverige benämnts hvitåsand och hvitålera, i Tyskland Diluvialsand och Diluvialmergel, blefvo dels förstörda af den framskridande isen, dels täckta af dess oskiktade bottenmoräner (= jökellera, »pinmo» i Sverige, unterer Diluvialmergel i Tyskland). Inom en del af norra Tyskland och Skåne drog sig isen småningom tillbaka; men utbredde sig sedan ånyo öfver samma område och hade då en i viss mån annan rigtning. Härvid afsatte jökelelfvarne ofvanpå de äldsta moränerna ny hvitåsand och hvitålera (= mellersta hvitåsand och hvitålera, mittlerer Diluvialsand), . hvilka i sin ordning täcktes af en yngre jökellera (= öfre jökellera, baltisk jökellera, oberer Diluvialmergel). På den Skandinaviska halfön förekomma emellertid hvitåsand och hvitålera endast undantagsvis N. om Skåne, utan ligger den äldsta grusiga jökelleran eller »pinmon» oftast omedelbart på det repade berget och öfver denna de yngsta moränerna från afsmältningstiden (= jökelgrus, krosstensgrus). Detta åter täckes här och der af jökelelfvarnes rullstensgrus, och på detta såväl som på jökelgruset hvilar flerestädes ishafslera (hvarfvig lera, Yoldialera) med en arktisk fauna.

Under inlandsisens utbredning öfver norra Europa intill den bekanta gränslinien för de från Skandinavien härstammande moränerna gaf densamma upphof åt likartade bildningar, hvilkas lagerföljd i allmänhet öfverensstämmer med de här ofvan för den sydligaste delen af Sverige angifna.

Undersökas de fossila qvarlefvorna uti de under istiden samt närmast före och efter densamma afsatta lagren, så kunna vigtiga upplysningar vinnas beträffande klimatet under dessa tider.

I södra Skånes hvitåbildningar, såväl de äldsta, hvilka täckas af den understa moränen, som de öfver denna liggande, hade fossila lemningar förgäfves eftersökts ända tills delar af fiskskelett för några år sedan anträffades i lergrafvarne vid Lomma cementverk af ingeniör A. W. Lundberg. Flera sådana fynd gjordes sedermera, och slutligen erhölls ett så fullständigt material, att professor F. A. Smitt lyckades hänföra dessa lemningar till den i polarhafvet allmänt förekommande Gadus polaris Sabine 1).

Fig. 1: Högra sidans mellankäksben hos Gadus saida,

<sup>1)</sup> Professor Smitt har godhetsfullt härom lemnat nedanstående upplysningar jemte tillhörande teckningar. »De gjorda fynden bestå af tre mer eller mindre fullständiga kranier, med käkar, gombågar och underkäkens upphängningsapparat temligen tydligt urskiljbara, jemte de första kotorna, bröstfenor och en del af första ryggfenan, hvilket allt med säkerhet kan hänföras till Gadus saida Lep. (= Gadus polaris Sab.). Vi meddela här några afbildningar af de säkrast bestämbara käkdelarne, jemförda med motsvarande ben från ett exemplar af Gadus saida, 205 mm. långt, hemfördt af löjtnant Sandeberg från Hvita Hafvet. Benen äro nästan fullkomligt lika stora, så vidt fossilierna från Lomma äro fullständiga, och framställas på figuren i 2 ggrs förstoring.

a: sedt utifrån. Exemplaret från mellersta hvitåleran vid Lomma, b: » )) Hvita Hafvet, >> mellersta hvitåleran vid Lomma, inifrån. c: » d: » )) Hvita Hafvet. )) e: » nedifrån. mellersta hvitåleran vid Lomma, >> Hvita Hafvet, >> » mellersta hvitåleran vid Lomma, g: » ofvanifrån. h: » Hvita Hafvet.

# öfversigt af K. vetensk.-akad. Förhandlingar 1887, N:o 6. 431

Härigenom blef således med bestämdhet ådagalagdt, att ett arktiskt klimat var rådande då ifrågavarande lera afsattes, hvarförutom vunnits en säker utgångspunkt för paralleliseringen af de sydskånska glaciala lagren med Tysklands och Danmarks.

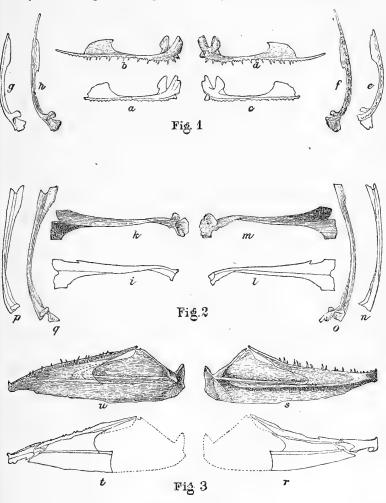


Fig. 2: Högra sidans öfverkäksben hos Gadus saida,

i: sedt utifrån. Exemplaret från mellersta hvitåleran vid Lomma,

k: » » Hvita Hafvet,

l: » inifrån. » » mellersta hvitåleran vid Lomma,

m: " Hvita Hafvet.

Genom de borrningar, som Skånska cementbolaget låtit utföra vid Lomma, har lagerföljden härstädes nedifrån uppåt befunnits vara: 1) undre hvitåsand och hvitålera, 2) undre jökellera, 3) mellersta hvitålera med Gadus polaris. I granskapet af Lomma samt vid Lund, der lagren genom borrning och gräfning undersökts till ett djup af nära 400 fot, täckes den sistnämnda lerbildningen af 4) öfre jökellera, »baltisk».

Enligt BERENDT's och JENTZSCH's omfattande forskningar är lagerföljden i Weichseldalen nedifrån uppåt: 1) unterer Diluvialsand (= undre hvitåsand), 2) unterer Diluvialmergel (= undre jökellera), 3) Thon, Fayencemergel, Sand (= mellersta hvitabildningar), 4) oberer Diluvialmergel (= öfre jökellera). Uti den undre hvitåsanden och i nedre delen af den undre jökelleran härstädes träffas skal af Yoldia arctica GRAY, men derjemte innehåller jökelleran rester af en helt annan lera, hvilken karakteriseras af Cyprina islandica och derför benämnts Cyprinalera.

Äfven i Holstein, Schleswig och på vissa af de danska öarne finnes denna senare lera, och Dr Gottsche har iakttagit, att den vid Kekenis på Als hvilar omedelbart på tertiära lager samt täckes af undre jökellera. I Ristingeklint på Langeland har professor Johnstrup träffat Cyprinalera inlagrad uti jökellera och anser den förras interglaciala ålder dymedelst vara bevisad, en uppfattning som emellertid vederlägges af nyssnämnda rön vid Kekenis och i Weichseldalen. Att Cyprinaleran i Ri-

Dessutom förekomma bland dessa Lomma-fynd åtskilliga knappast med säkerhet bestämbara kotor och längre eller kortare ryggradsdelar samt ett temligen tydligt stjertparti.

Fynden tillhöra dels Sveriges Geologiska Undersöknings, dels Lunds Universitets zoologiska Museum.»

n: sedt nedifrån. Exemplaret från mellersta hvitåleran vid Lomma,

<sup>»</sup> Hvita Hafvet, 0: 2 3)

orvanifrån, )) » mellersta hvitåleran vid Lomma, 2): 2

<sup>»</sup> Hvita Hafvet. ))

Fig. 3: Högra sidans underkäksben hos Gadus saida,

r: sedt utifrån. Exemplaret från mellersta hvitåleran vid Lomma,

<sup>))</sup> » Hvita Hafvet,

t: " inifrån, » mellersta hvitåleran vid Lomma,

<sup>»</sup> Hvita Hafvet.

stingeklint förekommer inuti moränen, beror utan tvifvel derpå, att den funnits redan innan denna bildades och vid isens framskridande blifvit inpressad deruti (»contorted drift»).

Cyprina- och Yoldialerorna, hvilka i Weichseldalen äro äldre än den Skandinaviska inlandsisens mägtiga aflagringar derstädes, innehålla hvar sin fauna, ofta blandade med hvarandra genom isens inverkan. Dessa hafva lefvat under fullkomligt olika fysiska förhållanden, och emellan bådas afsättning måste ligga en lång tidrymd, hvarunder hafvets temperatur förändrades från Nordsjöns närvarande till polarhafvets. Cyprinalerans fauna tillhör nemligen den period före istiden då klimatet ännu ej skilde sig väsentligt från det i samma trakter nu rådande, under det att Yoldialerans gifver vid handen, att en arktisk temperatur herrskat i Östersjön vid tiden för denna leras bildning. Yoldians förekomst här är desto intressantare, som den icke i något annat land uppmärksammats på denna geologiska nivå.

Alla de djur, hufvudsakligen mollusker, hvilka anträffats i Cyprinaleran, äro ännu lefvande Nordsjö-former. Bland dessa finnes det vanliga ostronet Ostrea edulis, som i följd af sitt ekonomiska värde torde med hänsyn till lefnadsförhållandena vara bättre kändt än någon annan mollusk. Det förekommer i Europa icke nordligare än vid Thränen vid polcirkeln i Norge, der temperaturen vid hafsbottnen enligt professor Mohn är + 6° C. Dr Trybom uppgifver, att ostronynglet i Scheldemvnningarne blir mycket sparsamt, om temperaturen vid ytan under lektiden ej uppgår till + 21 à 22° C., och vid Englands kuster vexlar hafsytans temperatur vid ifrågavarande tid mellan + 16 och + 28° C. Då en ostronbank finnes vid Tarbek i Holstein tillsammans med Cyprinaleran, så ådagalägges häraf att temperaturen vid hafsbottnen då leran aflagrades sannolikt icke understeg den ofvan angifna af + 6° C. samt vid ytan under högsommaren uppgick till åtminstone + 16° C.

Troligtvis torrlades Cyprinalerans hafsbotten redan innan istiden inträdde, men under densamma sänktes den ånyo och betäcktes af den äldsta Yoldialeran. Hafvet torde då hafva egt en

bottentemperatur af högst + 1°C. Ingen känd lefvande mollusk kräfver nemligen lägre temperatur än Yoldia arctica GRAY (efter hvilken benämningen Yoldialera blifvit gifven), och af dennas förekomst i fossilt tillstånd kunna derför dragas särdeles vigtiga slutledningar i klimatologiskt hänseende. Genom resultaten af de hydrografiska forskningarne under Nordenskiöld's arktiska expeditioner är det möjligt att med största noggranhet angifva temperaturgränserna, inom hvilka ifrågavarande mussla lefver. Den har befunnits vara cirkumpolär, uppträder i stor mängd i Kariska hafvet och längs norra Sibirien, der vattnets temperatur vid bottnen vexlar mellan 0° och - 2° C., är deremot mycket sällsynt vid Spetsbergens vestkust, der bottentemperaturen är + 1° C. (Mohn), men förekommer ymnigt i det isfylda Henloopen-strait inom samma ögrupp. Vid Grönlands vestkust träffas den sällan, men tyckes vara allmän i den nordligaste delen af Baffins bay. Vid Finmarken och Island har Yoldia aldrig funnits lefvande, och professor LECHE har anmärkt, att den ej uppmärksammats vester om Nova Zembla af någon bland Norden-SKIÖLD's expeditioner. Temperaturen i hafsytan inom Yoldians område torde, enligt de gjorda observationerna, under varmaste delen af sommaren endast undantagsvis uppgå till + 5° C., såsom vid Spetsbergens vestkust, men är säkerligen i allmänhet nära nollpunkten. Att så varit förhållandet uti det haf, der den Halländska Yoldialeran afsattes, visa de uti densamma funna lemningarne af Grönlandshvalen (Balæna mysticetus) och Narhvalen (Monodon monoceros). Den förre lefver såsom bekant af hafsdjur, hvilka simma i vtan inom eller i närheten af polarisen, der temperaturen i allmänhet torde vexla mellan 0° och + 5° C. Narhvalen uppehåller sig ännu längre mot norr, träffas under sommarmånaderna icke vid Grönland, men kommer i november ned till Omenak, på den amerikanska sidan är nordkusten af Labrador dess sydgräns; vid Spetsbergen är den ytterst sällsynt, men har iakttagits norr om samma ögrupp. Temperaturen i hafsytan, der detta djur lefver, kan således icke vara mycket högre än 0° C.

Från Vendsyssel, norr om Limfjorden i Jutland, har Johnstrup beskrifvit en Yoldialera, innehållande högst intressanta fossila qvarlefvor, som blifvit bestämda af professor Steenstrup. Ingenstädes har någon lefvande fauna blifvit bekant, som tyder på ett kallare haf. Med undantag af *Pholas crispata*, hvars lefnadssätt gör den svåråtkomlig för draggning, men som i fossilt tillstånd blifvit funnen vid Jenisey, lefva de öfriga 16 arter, som denna lera hyser, i Kariska hafvet eller strax öster derom.

Tack vare den af Nordenskiöld åstadkomna grundliga hydrografiska och zoologiska undersökningen af samma haf och LECHE's beskrifning af dess molluskfauna, har ett ovärderligt material erhållits för istidens studium. Molluskfaunan vid Parryöarne i arktiska Amerika och i Sibiriens ishaf öfverensstämmer, för så vidt den är känd, fullständigt med Kariska hafvets, hvaremot, såsom förut framhållits, faunan i hafven vid vestkusten af Grönland och Spetsbergen företer en annan pregel, enär dessa haf äro varmare än det Kariska. Bevis härför lemna ej blott hydrografiska undersökningar och den nyss skildrade utbredningen af Yoldia arctica, utan äfven två andra mollusker, Bulla scalpta och Bulla semen Reeve1), hvilka båda lefva i Wellington channel i arktiska Amerika och i Kariska hafvet, men ej upptagas i någon förteckning öfver Spetsbergens och Grönlands mollusker. Emellertid förekomma dessa jemte Yoldia arctica uti nämnda lera i Vendsyssel och Bulla scalpta har af mig anträffats äfven i den yngre Yoldialeran vid Varberg.

Den Jutländska Yoldialeran är på många ställen inblandad uti den öfre jökelleran, som här är full med block af Kristianiatraktens bergarter, och vid Knissel finnes t. o. m. ett större

<sup>1)</sup> Äfven om B. semen ej kan med bestämdhet särskiljas från arter af samma slägte, hvilka hafva en något sydligare utbredning, utan, såsom Leche antager, endast är en arktisk form af B. (Utriculus) turritus Möll., hvilken, enligt G. O. Sars, icke heller förtjenar namn af sjelfständig art, blott utgör en varietet af U. pertenuis Migh., så torde dock ej kunna betviflas, att Reeve's B. semen är en polar form, som hittills icke uppmärksammats annorstädes än i Wellington channel och Kariska hafvet.

stycke af den förstnämnda inneslutet i moränen. Ifrågavarande Yoldialera är troligtvis eqvivalent med Skånes mellersta hvitålera (Gadus polaris-leran), men äldre än den Yoldiaförande lera, som förekommer på Sveriges vest- och ostkust, i Kristianiafjorden m. fl. ställen. Denna senare lera är nemligen yngre än de yngsta moränerna och åsarne.

Att Kariska hafvets temperatur (0° till — 2° C.) var rådande i Kattegat under den tid då Yoldialerorna afsattes i Jutland och Sverige, torde på grund af det ofvan sagda ej kunna betviflas.

Den öfversta Yoldialeran karakteriseras af samma fauna som den mellersta, men är härutinnan icke så fullständigt känd. Enär, såsom förut anmärkts, deruti träffats lemningar af Grönlandsoch Narhvalarne, hvilka endast förekomma i närheten af polarisen, kan man sluta till, att denna ännu under det sena skede af istiden, då inlandsisen redan dragit sig tillbaka till fjelltrakterna, nådde till södra Sverige, Skotland och New England, inom hvilka länder faunan med Yoldia arctica intager samma geologiska läge.

Granskar man de marina aflagringar, hvilka äro närmast äldre än istiden, och söker utreda, under hvilka temperaturförhållanden deras faunor lefvat, så visa de ännu qvarlefvande formerna af Englands och Belgiens äldsta cragfauna (Coralline crag) så stor öfverensstämmelse med det nuvarande djurlifvet i Medelhafvet, att dettas temperatur kan antagas hafva under den pliocena tiden varit rådande i Engelska kanalen. Den till Red crag hörande faunan liknar ojemförligt mera Nordsjöns nuvarande och innehåller derjemte arter, hvilka synas hafva invandrat med en kall bottenström norrifrån. — Den ännu yngre Norwich crag består öfvervägande af Nordsjö-former och ett större antal arktiska arter än i Red crag.

Den äfvenledes preglaciala *Bridlington crag* kännetecknas af några få, nu utdöda cragformer och för öfrigt en Nordsjöfauna blandad med arktiska arter (t. ex. *Astarte borealis*), närmast öfverensstämmande med de i hafvet mellan Nova Zembla

och Ostfinmarken nu lefvande. Ifrågavarande crag träffas såsom en inlagring uti den Skandinaviska isströmmens jökellera vid Yorkshire på samma sätt som Cyprina- och Yoldialerorna uti Weichseldalens jökellera. Sannolikt har Skagerrack—Nordsjö-isströmmen utanför Yorkshires kuster träffat två aflagringar, af hvilka den ena närmast motsvarat Cyprinaleran, den andra Yoldialeran, samt inpressat dem båda i samma morän (»the Basement boulderclay»).

Vid Norfolks kuster förekommer öfver Norwich crag den s. k. skogen i Cromer och öfver denna Leda myalis-lagret, hvars fauna i mycket öfverensstämmer med Cyprinalerans och innehåller en 5 fot mägtig ostronbank. Då detta afsattes, kan hafvets temperatur icke hafva varit lägre än + 16° C. vid ytan och + 6° C. vid bottnen, der ostronen lefde, hvaremot sannolikt den förut omtalade kalla bottenströmmen föranledde invandringen af Astarte borealis.

På Leda myalis-lagret följer »the Arctic freshwater-bed» med Salix polaris och Betula nana samt deröfver Cromer-till och Contorted drift (= den Baltisk—Nederländska isströmmens jökellera; hvitåsand och hvitålera).

Nedanstående tabell visar lagerföljden inom Östersjö—Kattegatsbäckenets och Storbritanniens pliocena och glaciala bildningar, för så vidt denna f. n. kan bestämmas.

	W		Da		Sverige landsås	Storl	oritan	nien.
	Weichseldalen.	Jutland.	Holstein, Danska öarne.	Skåne.	ge N. om Hal- ås och Norge.	Skotland.	Yorkshire.	Norfolk
Öfversta Yoldialera, yngre än jökelgrus			1					
och rullstensåsar	_		_	+	+	+		_
Öfre morän (inclusive krosstensgrus 1))	+	+	+	+	+*	+	+	+
Mellersta hvitåsand och hvitålera (Yol-								!
dialera, Gadus polaris-lera)	+	+	+	+	· —	+:	+	+
Undre morän	+		+	+	+	+	+	+
Undre hvitåsand och hvitålera	+	_	+	+	_	_	+	+
»Arctic freshwater-bed»		_	-	_		_	_	+
Undre Yoldialera och Bridlington crag 1)	+	' —	_		_	_	+*	_
Cyprinalera och Leda myalis-lagret 1)	+		+		-	_	+;	+*
»Skogen i Cromer»	-	-	-		_	-	-	+
Norwich crag	-	<u> </u>	_	_	_	-	_	+
Red crag	-	-	-	-		—	-	+
Coralline crag	—		_	-		_	_	+

<sup>1)</sup> Förekommer inom de områden der \* är fogadt vid +.

# Skänker till Vetenskaps-Akademiens Bibliothek.

(Forts. fr. sid. 350.)

#### Utgifvare och författare.

AGARDH, J. G. Till Algernas systematik. Afd. 5. Lund 1887. 4:0.

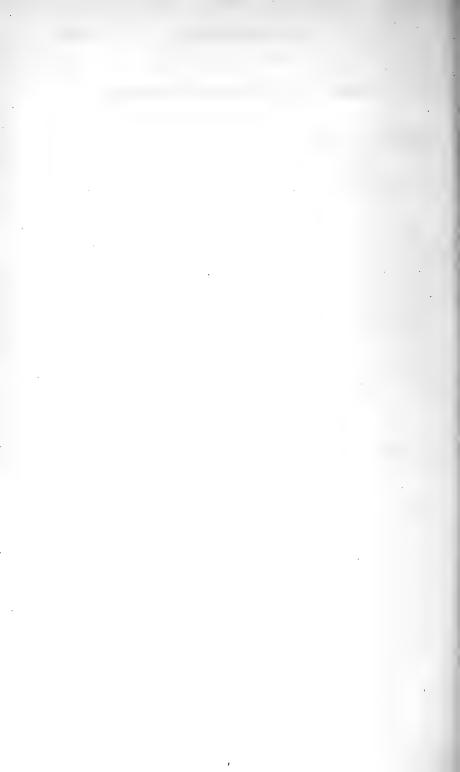
Aurivillius, C. W. S. Beobachtungen über Acariden auf den Blättern verschiedener Bäume. Upsala 1887. 4:o.

Lundström, A. Pflanzenbiologische Studien. 1—2. Upsala 1884—1887. 4:o.

WILLE, N. Kritische Studien über die Anpassungen der Pflanzen an Regen und Thau. Breslau 1887. 8:0.

Marignac, C. Quelques réflexions sur le groupe des terres rares. Genève 1887. 8:o.

ZEUNER, G. Technische Thermodynamik. Bd. 1. Lpz. 1887. 8:0.



# ÖFVERSIGT

AF

# KONGL. VETENSKAPS-AKADEMIENS FÖRHANDLINGAR.

Årg. 44.

1887.

Nº 7.

### Onsdagen den 14 September.

#### INNEHÅLL:

Öfversigt af sammankomstens förhandlingar	sid.	441.
CLEVE, Om inverkan af klor på acet-β-naftalid		
WIDMAN och ABENIUS, Om inverkan af alkoholisk kalilut på aromatiska		
bromacetamidoderivat, II	))	449.
NORDENSKIÖLD, Ytterligare iakttagelser om gadolinitjordens atomvigt	))	463.
NORDENSKIÖLD, Om våglängderna i de sällsynta jordarternas absorptions-		
spektra	))	471.
SJOGREN, Om fyndet af Periklas vid Nordmarks grufvor	))	479.
Sohlberg, Finnes, utom dimmor och moln och annan synlig utfällning,		
flytande eller fruset vatten i atmosferen?	))	481.
APPELLÖF, Om skalbildningen hos Sepia officinalis L.	))	495
Skänker till Akademiens bibliotek sidd, 442, 448, 470.	503.	504

Tillkännagafs, att Akademiens inländske ledamot, Direktören Theofron Munktell med döden afgått.

Hr Friherre Nordenskiöld dels redogjorde för nya, af honom utförda undersökningar om den ur olika mineral framställda gadolinitjordens atomvigt, hvilka tyckas bekräfta hans förut framställda förmodan, att denna atomvigt vore konstant\*, dels meddelade sina undersökningar öfver ett enkelt matematiskt samband mellan våglängderna i de sällsynta jordarternas absorptionsspektra\*, och dels förevisade ett af Bergmästaren C. A. H. Sjögren insändt, för Sverige nytt mineral, Periklas, hvilket består af talkjord, obetydligt förorenad af jern- eller manganoxidul\*.

Hr Edlund inlemnade och refererade dels en uppsats af Läroverksadjunkten K. H. Sohlberg med titel: »Finnes, utom dimmor och moln och annan synlig utfällning, flytande eller fruset vatten i atmosferen?»\*, och dels en uppsats af Docenten S. Arrhenius: »Über das Leitungsvermögen der verdünnten Luft» (se Bihang till K. Vet.-Akad. Handl.).

Hr WITTROCK föredrog en inlemnad uppsats af Doktor J. E. F. AF KLERCKER: »Studien über die Gerbstoffvakuolen» (se Bihang etc.).

Hr Chr. Lovén meddelade en afhandling af Professoren R. Tigerstedt och medicine studeranden A. Strömberg: »Der Venensinus des Froschherzens» (se Bihang etc.).

Sekreteraren öfverlemnade följande insända uppsatser: I:0) »Zur Theorie der mehrdeutigen Ebenen-Transformation» af Professorn C. F. E. BJÖRLING (se Bihang etc.); 2:0) »Om inverkan af klor på acet-β-naftalid» af Professorn P. T. CLEVE\*; 3:0) »Om inverkan af alkoholisk kalilut på aromatiska bromacetamidoderivat» af Professoren O. WIDMAN och Kandidaten P. W. ABENIUS\*; 4:0) »Om skalbildningen hos Sepia officinalis» af Doktor A. APPELLÖF\*.

Anmäldes, att vederbörande Intendent vid Riksmuseum till Regnellsk Amanuens efter utnämnde Lektorn A. M. LINDMAN antagit Docenten vid Upsala universitet Grefve H. F. G. STRÖM-FELT.

Följande skänker anmäldes

# Till Vetenskaps-Akademiens Bibliotek.

Kristiania. Kommittéen for den Norske Nordhavs-Expedition.
Den Norske Nordhavs-Expedition 1876—1878. H. 18a-b. 1887. 4:o.

America. U. S. American association for the advancement of science. Meeting 34(Ann arbor 1885)—35 (Buffalo 1886), Proceedings. 8:o.

Baltimore. Peabody institute.
Annual report. 20(1886/1887). 8:o.

Berlin. Internationale Erdmessung.

Verhandlungen der allgemeinen Conferenz. 8(1886). 1887. 4:o. — Entomologischer Verein.

Berliner entomologische Zeitschrift. Bd. 31 (1887): H. 1. 8:o.

-- Physikalische Gesellschaft.

Die Fortschritte der Physik. Jahrg. 37(1881): Abth. 1—3. 8:o. Verhandlungen. Jahrg. 5(1886). 8:o.

(Forts. å sid. 448.)

Öfversigt af Kongl. Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar 1887. N:o 7.

Meddelanden från Upsala kemiska Laboratorium.

# 130. Om inverkan af klor på acet- $\beta$ -naftalid.

Af P. T. CLEVE.

[Meddeladt den 14 September 1887.]

Monokloracet- $\beta$ -naftalid,  $C_{10}H_6Cl.NHCOCH_3$ . Om man inleder klorgas i en lösning af acet- $\beta$ -naftalid i koncentrerad isättika, utkristalliserar klorvätesyrad  $\beta$ -naftylamin. Om man deremot använder såsom lösningsmedel för acet- $\beta$ -naftaliden ättiksyra utspädd med ungefär lika volym vatten, erhåller man efter inledning af en mol. klorgas och sedan lösningen blifvit blandad med vatten en kristallinisk massa, som mycket lätt löses i kokande alkohol. Ur alkohollösningen utkristallisera vid afsvalning fina, färglösa nålar, som ha konstant smältpunkten 147°.

Analys:

0.3675 gr. gaf vid förbränning med blykromat och kopparoxid 0.1622 gr.  $H_2O$  och 0.8801 gr.  $CO_2$ .

 $0,_{2970}$ gr. gaf 17 kub.c. qväfgas, mätt öfver kalilut vid t.  $16^{\circ}$  bar.tryck 764 mm.

0,2176 gr. gaf 0,1435 gr. AgCl.

I procent:

	Funnet.	Beräknadt.
$\mathbf{C}$	65,31	65,60
$\mathbf{H}$	4,90	$4,_{56}$
$\mathbf{N}$	6,82	6,38
$\operatorname{Cl}$	16,31	16,17
O	6,66	7,29
	100,00	100,00.

Monoklor- $\beta$ -naftylamin,  $C_{10}H_6Cl.NH_2$ . Föregående förening löstes i alkohol och lösningen blandades med koncentrerad klorvätesyra, då en kristallinisk massa af acetnaftaliden utföll. Alltsammans värmdes på vattenbad och utspäddes, sedan kristallerna efter  $^1/_2$  till 1 timme löst sig, med kokande vatten och filtrerades kokande hett. Vid afsvalning erhöllos tunna, glänsande kristallnålar af klorvätesyrad monoklor- $\beta$ -naftylamin, hvaraf monoklor- $\beta$ -naftylamin framstäldes genom uppvärmning med ammoniak. Ur en varm lösning utfälles den i form af en olja, som vid afsvalning stelnar kristalliniskt. Monoklor- $\beta$ -naftylamin är mycket lättlöslig i alkohol och utkristalliserar derur i fina, färglösa nålar med smältpunkten  $59^\circ$ — $60^\circ$ .

Analys:

 $0,3216~{
m gr.}$  gaf  $21,5~{
m kub.cent.}$  qväfgas, mätt öfver kalilut vid temp.  $15^\circ$  och under bar.tr.  $744~{
m mm.}$ 

 $0,_{1622}$  gr. gaf efter glödgning med kalk  $0,_{1306}$  gr. AgCl. I procent:

Funnet. Beräknadt.
N 7,78 7,89
Cl 19,92 20,01.

 $Klorvätesyrad\ monoklor-\beta-naftylamin,\ C_{10}H_6\,Cl.NH_2H\,Cl+H_2O.$  Denna förening bildar glänsande, färglösa, i hett, saltsyrehaltigt vatten tämligen lösliga nålar. Af rent vatten sönderdelas saltet vid kokning.

Analys:

 $0,_{1826}$  gr. mellan papper prässadt salt gaf, då dess lösning fäldes med silfvernitrat,  $0,_{1150}$  gr. AgCl.

0,2730 gr. gaf, efter glödgning med kalk, 0,3352 gr. AgCl. I procent:

Füllbar klor 15,58, 15,27
Totalmängd klor 30,37 30,34.

α-Monoklornaftalin, C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>Cl, af monoklor-β-naftylamin. Monoklornaftylamin utrördes med svafvelsyra, förut utspädd med l'<sub>10</sub> volym vatten, och i blandningen inleddes en ström af qväfve-

öfversigt af k. vetensk.-akad. förhandlingar 1887. N:o 7. 445

trioxid, utvecklad af salpetersyra och arseniksyrlighet. Efter mättning med qväfvetrioxiden erhölls en mörkt färgad lösning, som i små portioner blandades med en stor volym absolut alkohol, hvarefter blandningen upphettades på vattenbad. Sedan qväfgas bortgått, späddes alkohollösningen med vatten och lemnades att frivilligt afdunsta. Dervid erhölls en svart olja, som renades genom destillering i vattenånga. Renad bildade produkten en ljusgul, tung olja, som ej stelnade.

Analys:

0,3768 gr. gaf, efter glödgning med kalk, 0,3308 gr. AgCl. I procent:

Funnet. Beräknadt. Cl 21.72 22.08.

Föreningen utgjordes sålunda af α-monoklornaftalin.

Ftalsyra af monoklor-\$\textit{\beta}-naftylamin. Monoklornaftylamin angripes häftigt af salpetersyra och ger röda eller brunröda, harts-artade produkter. Efter afdunstning till torrhet och återstodens utkokning med vatten erhölls en gulbrun lösning, som vid afdunstning afsatte kristaller, förorenade af bruna, amorfa, lättlösliga ämnen. Efter upprepade reningar och sublimering erhölls ftalsyre-anhydrid med smältpunkten 128°. Deraf framstäld ftalsyra smälte vid 184°. Det var således ftalsyra som erhållits.

Diklornaftalin, C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>, af monoklor-β-naftylamin. Tio gram monoklornaftylamin löstes under kokning i klorvätesyra, och dertill sattes 5 gr. kopparklorur samt småningom, under omskakning, en lösning af 4 gr. kaliumnitrit. Dervid utföll en svart olja, som renades genom destillation med vattenånga. En gul olja erhölls, hvilken efter några dagar stelnade till en hård fast massa, som vägde ungefär 4 gram. Kristallmassan prässades mellan papper och löstes i alkohol. Vid lösningens afsvalning ansköto väl utbildade, glänsande, rombiska taflor med smältpunkten 34°,5, hvilken smältpunkt förblef oförändrad efter upprepade omkristalliseringar.

Analys:

0,2093 gr. gaf 0,3045 gr. AgCl.

446 cleve, om inverkan af klor på acet- $\beta$ -naftalid.

I procent:

Funnet. Beräknadt. Cl 35,99 35,98.

Herr Helge Bäckström har på Stockholms Högskolas mineralogiska institut benäget undersökt kristallformen på denna diklornaftalin och derom meddelat:

»Kristallform: monosymmetrisk.

Axelförhållande:

 $a:b:c=1,5196:1:?;\ \beta=76^{\circ}\ 46'.$ 

Tafvelformiga eller kort prismatiska kombinationer af  $\circ P(001)$  och  $\infty P(110)$ .

 $110: 1\overline{10} = 68^{\circ} \dot{7}'$  $110: 001 = 82^{\circ} 38'$ .

De optiska axlarne ligga i symmetriplanet; på o<br/>P utgår en axel något utom synfältet i den spetsiga vinkel<br/>n $\beta.$ »

Naftas af monoklornaftylamin. Vid upphettning af klor- $\beta$ -naftylamin med kalk för klorbestämning bildade sig i röret gula, långa nålar, hvilka smälte vid 275°. I koncentrerad svafvelsyra löste sig föreningen med intensiv, violett färg, som vid utspädning öfvergick till orangegul och vid starkare utspädning försvann. Smältpunkten och den sistnämnda reaktionen visa att produkten utgjordes af naftas, hvilken enligt O. WITT¹) är  $\alpha$ - $\beta$ -naftazin eller

<sup>1)</sup> Dentsch, Chem. Ges. Ber. XIX, p. 2791.

Af ofvanstående redogörelse följer, att vid inverkan af klor på acet- $\beta$ -naftylamin inträder en at. klor i stället för en at. väte, som intager  $\alpha$ -ställning. Detta bevisas deraf, att vid diazoreaktionen bildas  $\alpha$ -, icke  $\beta$ -monoklornaftalin. Uti monoklor- $\beta$ -naftylamin måste både Cl och NH<sub>2</sub> befinna sig i samma naftalinhälft, eftersom ftalsyra erhölls då monoklornaftylaminen oxiderades med salpetersyra. För monoklor- $\beta$ -naftylamin har man således att välja mellan formlerna:

$$\begin{array}{c|c} Cl & Cl \\ \hline \\ -NH_2 & och \\ \hline \end{array}$$

Af dessa formler är den förre mest sannolik, alldenstund naftas bildas, när föreningen glödgas med kalk och emedan i allmänhet en negativ radikal ingår i närmaste  $\alpha$ -ställning, när acet- $\beta$ -naftylamin nitreras och bromeras.

Den vid  $34^{\circ},5$  smältande diklornaftalinen är således med största grad af sannolikhet  $\alpha_1\beta_1C_{10}H_6Cl_2$ . Denna diklornaftalin är olik alla förut framstälda isomeriska diklornaftaliner, men närmar sig genom den låga smältpunkten  $\alpha$ -diklornaftalin, som enligt WIDMAN¹) har konstant smältpunkten  $38^{\circ}$ . För öfrigt är  $\alpha$ -diklornaftalin till utseendet fullkomligt olika den vid  $34^{\circ},5$  smältande diklornaftalinen. Den kristalliserar nämligen i spetsiga nålar, ej i rombiska taflor.

Meldola<sup>2</sup>) har förut på alldeles analogt sätt af brom- $\alpha$ naftylamin framstält en vid 63° smältande dibromnaftalin, som
han anser vara  $\alpha_1$ - $\beta_1$ -dibromnaftalin.

Vid utförandet af denna undersökning har jag varit verksamt biträdd af stud. N. A. LANGLET.

<sup>1)</sup> Öfvers. af K. Sv. Vet.-Akad. Förh. 1882, n:o 6, p. 3.

Journ. Chemical Soc. 1883. Transact. p. 5.

### Skänker till Vetenskaps-Akademiens Bibliothek.

(Forts. från sid. 442.)

Bern. Société Helvétique des sciences naturelles.

Session 69 (1886). Actes. 8:0.

» » Compte rendu des travaux. 8:0.

- Naturforschende Gesellschaft.

Mittheilungen. Jahr 1886. 8:o.

Besançon. Académie des sciences, belles-lettres & arts.

[Mémoires.] Année 1885. 8:o.

Boston. American academy of arts and sciences.

Memoirs. Vol. 11: P. 4. 1886. 4:o.

Proceedings. Vol. 22: P. 1 (1886). 8:0.

Brünn. Naturforschender Verein.

Verhandlungen. Bd. 24(1885): H. 1-2. 8:o.

Bericht der meteorologischen Commission. 4 (1884). 8:o.

Bruxelles. Académie R. des sciences, des lettres & des beaux arts de Belgique.

Mémoires, T. 46. 1886. 4:o.

couronnés . . . T. 47-48. 1886. 4:o.

» collection in 8:0. T. 37—39. 1886. 8:0.

Bulletins. (3) T. 9(1885)--12(1886). 8:o.

Annuaire. Année 52(1886)—53(1887). 16:o.

Notices biographiques et bibliographiques, concernant les membres . . . Année 1886. 16:o.

Catalogue des livres de la bibliothèque de l'Académie . . . P. 1—2: 1—2. 1881—1887. 8:o.

Biographie nationale. T. 8: F. 3; 9: 1-2. 1885—1887. 8:0.

- Société entomologique de Belgique.

Annales. T. 30. 1886. 8:o.

— Société R. malacologique de Belgique.

Annales. T. 21 (1886). 8:o.

Procès-verbaux. T. 15(1886): P. 81-144; 16(1887): 1-144. 8:0.

Buffalo. Society of natural sciences.

Bulletin. Vol. 5: N:o 2. 1886. 8:o.

**Dorpat.** Naturforscher-Gesellschaft.

Archiv für die Naturkunde Liv-, Ehst- und Kurlands. Ser. 1. Bd. 9: L. 4. 1887. 8:o.

Sitzungsberichte. Bd. 8: H. 1 (1886). 8:o.

Dublin. R. Irish Academy.

Transactions. Vol. 27: 6-8; 28: 14-25. 1883-1886. 4:o.

»Cunningham memoirs». N:o 2-3. 1886. 4:o.

Proceedings. Science. (2) Vol. 4 (1884—1886): N:o 1—5. 8:o.

» Polite literature and antiquities. (2) Vol. 2 (1885/86): N:o 6—7. 8:o.

Todd lecture series. Vol. 2: P. 1. 1885. 8:o.

(Forts. å sid. 470.)

Öfversigt af Kongl. Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar, 1887. N:o 7.

Meddelanden från Upsala kemiska laboratorium.

# 131. Om inverkan af alkoholisk kalilut på aromatiska bromacetamidoderivat.

(Andra uppsatsen.)

Af OSKAR WIDMAN och P. W. ABENIUS.

[Meddeladt den 14 September 1887 genom P. T. CLEVE.]

Såsom vi i vår förra uppsats öfver samma ämne (1886 N:o 9 p. 279) hafva meddelat, uppstå nya, väl kristalliserade, bromfria kroppar, om man upphettar bromacetdibromortotoluid, bromacetortotoluid, bromacetparaxylid eller metabromacetamidokuminsyremetyleter med en eqvivalent mängd alkoholisk kalilut. I alla dessa ämnen förekommer en sidokedja (metyl eller isopropyl) i ortoställning till bromacetamidogruppen. Då vi åter behandlade bromacetanilid, som icke innehåller någon sidokedja alls, eller bromacetparatoluid, som innehåller sidokedjan i paraställning till den nämda gruppen, på samma sätt, så erhöllo vi ingen kristalliserande, ny förening. Detta synes nu gifva vid handen, att sidokedjan på något sätt deltager i sjelfva reaktionen, då bromväte utträder ur molekylen. Under sådana förhållanden är emellertid knappast mer än ett sätt tänkbart, på hvilket reaktionen skulle kunna förlöpa, nemligen så att en kolatom i sidokedjan och acetamidogruppens atomer sammanslöte sig till en qväfvekärna, sådan denna förekommer i hydrokarbostyril. Af bromacetortotoluid skulle således hydrokarbostyril sjelf hafva bildats. Såsom vi emellertid i citerade uppsats hafva visat, är den förening, som bildas vid bromacetortotoluids behandling med alkoholisk kalilut, trots en utomordentligt stor öfverensstämmelse såväl i egenskaper som reaktioner icke identisk med hydrokarbostyril. Kloroplatinaten befunnos nemligen hafva olika sammansättning och dessutom förhöllo sig de båda kropparne olika både till kokande alkoholisk kalilut och till fosforpentaklorid. Vi hafva nu närmare studerat den ur bromacetortotoluid erhållna kroppens förhållande till dessa reagens och skola i det följande redogöra för de därvid erhållna resultaten såsom i öfrigt för gången af våra fortsatta undersökningar öfver detta ämne, genom hvilka vi slutligen lyckats fullständigt utreda denna kropps konstitution.

Hvad först **kloroplatinatets** sammansättning beträffar, så kommo vi i vår förra uppsats till den mycket egendomliga sammansättningen:

$$[C_9H_9NO.HCl]_4PtCl_4.$$

Då saltet icke aftog i vigt vid torkning vid 110°, ansågo vi oss hafva allt skäl att antaga, att det var vattenfritt, och då för öfrigt under sådana förhållanden ingen annan sammansättning var förenlig med de funna platinahalterna, hade vi intet skäl att betvifla resultatets riktighet, huru öfverraskande det än var. Emellertid hafva vi sedermera för säkerhets skull äfven bestämt klorhalten och det har då visat sig, att saltet måste ega en annan sammansättning och innehålla vatten. Vid upprepade försök att bestämma detta visade det sig, att saltet, såsom vi förut uppgifvit, verkligen icke aftager det minsta i vigt vid 110°, men att det vid 120° förlorar icke blott vatten utan äfven en del saltsyra. Vigtsförlusten fortgår alltjämt, äfven sedan den uppnått den storlek, som motsvarar den verkliga vattenhalten, och någon konstant vigt kunde icke erhållas och således icke häller någon direkt vattenbestämning. Sammansättningen framgår dock tydligt ur platina- och klorhalterna tillsammans. Den måste vara:

$$[C_{18}H_{18}N_2O_2 \cdot HCl]_2PtCl_4 + 4H_2O$$

Analys:

I och II se förra uppsatsen.

III. 0,1874 gr. salt gaf efter förbränning med kalk 0,1526 gr. AgCl, motsvarande 0,03773 gr. Cl.

Häraf framgår således, att det klorvätesyrade salt, som ingår såsom konstituerande beståndsdel i kloroplatinatet, innehåller blott en atom klor på 18 kolatomer. Detta förhållande kan åter blott förklaras på det sätt, att den ifrågavarande kroppens molekyl är dubbelt så stor som hydrokarbostyrilens d. v. s. eger sammansättningen  $C_{18}H_{18}N_2O_2$  och att föreningen, ehuru innehållande 2 qväfveatomer, dock är en ensyrig bas.

Till samma slutsats har också den fortsatta undersökningen öfver föreningens förhållande vid kokning med alkoholisk kalilut fört. Såsom vi nedanför närmare skola beskrifva, hafva vi numera lyckats genom analys utröna den därvid bildade kroppens sammansättning och funnit den motsvara formeln:  $C_{18}H_{18}N_2O_2$ .  $H_2O$ , hvilket bevisar, att molekylen måste innehålla 18 kolatomer.

Under sådana förhållanden ligger det närmast till hands att antaga, att den ifrågavarande kroppens bildning ur bromacetortotoluid försiggått enligt följande schema:

$$\mathbf{CH_3} \cdot \mathbf{C_6H_4} \cdot \underbrace{\frac{\mathbf{Br}}{\mathbf{NH}}}_{\mathbf{Br}} \cdot \mathbf{CH_2} - \mathbf{CO} \underbrace{\frac{\mathbf{Br}}{\mathbf{NH}}}_{\mathbf{NH}} \cdot \mathbf{CH_3}$$

d. v. s. att de två bromatomerna i två molekyler bromacetortotoluid hafva sammanslutit sig med de vid qväfve bundna väteatomerna under bildning af en sexledig ring, om också detta antagande på intet sätt förklarar, hvarför det skulle vara nödvändigt för reaktionens förlopp, att en sidokedja finnes närvarande i ortoställning till den ursprungliga basens amidogrupp.

För att nu pröfva riktigheten af denna tolkning af förloppet hafva vi gjort flere försök att syntetiskt framställa en kropp, som alldeles säkert besutte den angifna konstitutionen. Föreningar, som efter all sannolikhet äro sammansatta på analogt sätt, hafva redan förut blifvit framstälda af P. J. Meyer¹) genom upphettning af fenylglycin till 140—150° och af Mylius²) genom destillation af sarkosin. Dessa föreningars konstitution torde kunna åskådliggöras genom följande formler:

Vi hafva nu framstält ortotolylglycin och upphettat denna öfver smältpunkten i den förhoppning, att en anhydrid af ortotolylglycin därvid skulle bildas på analogt sätt. Detta blir emellertid förvånande nog icke fallet. Åtminstone hafva vi icke kunnat ur reaktionsprodukten isolera någon kropp med egenskaper, som äro analoga med fenylglycinanhydridens eller med den ifrågavarande, vid 159—160° smältande kroppens.

Icke bättre lyckades ett försök att åvägabringa den önskade vattenafspaltningen ur ortotylglycin genom inverkan af fosforpentaklorid. Tolylglycinen sammanrefs med den eqvivalenta mängden fosforpentaklorid och därpå uppvärmdes blandningen helt lindrigt, till dess reaktion inträdde. Produkten tvättades med vatten, hvarvid ett smetigt harts blef olöst, som var lättlösligt i varm alkohol och vid lösningens kallnande afskilde sig i form af en ringa mängd nålformiga kristaller. Kristallerna, hvilka hvarken till utseende eller egenskaper erinrade om den ur bromacetortotoluid erhållna föreningen, voro särdeles svåra att rena och hafva därför icke blifvit närmare undersökta.

Vi hafva slutligen kommit till målet genom framställning af kloracetylortotolylglycin och dennas upphettning med ortotoluidin.

<sup>1)</sup> Berichte der Deutsch. chem. Ges. X, 1967.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) » » XVII, 287.

## Kloracetylortotolylglycin.

$$\mathbf{CH_3} \cdot \mathbf{C_6H_4} \cdot \mathbf{N} \cdot \mathbf{CH_2} \cdot \mathbf{COOH}$$

Låter man en lösning af kloracetylklorid i absolut eter rinna ned i en eterlösning af en eqvivalent mängd (en molekyl af hvarje) ortotolylglycin, så utfaller en volyminös kropp, hvilken dock till stor del åter går i lösningen, sedan all kloracetylkloriden blifvit tillsatt. Blott en ringa del stannar olöst i form af en finkornig bottensats. Efter eterns afdestillering tvättas återstoden med vatten, då en olja återstår, som snart stelnar till en fast kristallmassa. Kroppen renas därpå genom kristallisationer ur benzol.

Föreningen kristalliserar i väl utbildade, fyrsidiga taflor, som äro lättlösliga i alkohol och varm benzol, svårlösliga i hett vatten och så godt som olösliga i gasolja. Smältpunkten ligger vid 116—117°. Kroppen löses mycket lätt af alkalier.

### Analys:

I. 0,2053 gr. substans gaf vid förbränning med blykromat i öppet rör 0,4109 gr.  $CO_2$  och 0,0938 gr.  $H_2O$ , motsvarande 0,11206 gr. C och 0,01042 gr. H.

II. 0,2063 gr. substans gaf efter förbränning med kalk 0,1224 gr. AgCl, motsvarande 0,0303 gr. Cl.

	Beräknadt.		Funnet.	
			Ι.	11.
$C_{11}$	132	54,66	54,58	*****
$H_{12}$	12	4,97	5,08	
N	14	5,80		
Cl	35,5	14,70	-	14,69
$O_3$	<b>4</b> 8	19,87		
	$241,_{5}$	100,00.		

Behandlar man ortotolylglycin på samma sätt med bromacetylbromid, bildas motsvarande bromacetylortotolylglycin, som också kristalliserar i vackra fyrsidiga taflor. Efter omkristalli454 WIDMAN & ABENIUS, OM AROMATISKA BROMACETAMIDODERIVAT.

sationer ur hett vatten, hvari kroppen är svårlöslig, smälter han skarpt vid  $124^{\circ}$ .

# Diortotolyldiacipapiazin 1)

$$\begin{array}{c} N\cdot C_6H_4\cdot CH_3\\ CO\\ CO\\ CH_2\\ N\cdot C_6H_4\cdot CH_3\\ \end{array}$$

Kloracetylortotolylglycin upphettades med något mer än 2 molekyler ortotoluidin i svafvelsyrebad till 160°, så länge som gasutveckling fortfor. Då reaktionsprodukten kallnat, hade redan en del öfvergått i kristaller. Massan behandlades med vatten och litet saltsyra för att bortskaffa öfverskottet af ortotoluidin och det bildade toluidinhydrokloratet. Därpå tillsattes något eter till den halffasta massan, hvarvid densamma stelnade till en gröt af tafvelformiga kristaller. Redan efter en kristallisation ur alkohol var substansen alldeles ren och utgjordes af vackra, fyrsidiga, långsträckta taflor, som konstant smälte vid 160°. Sammansättningen motsvarar ofvan angifna formel.

Analys:

0,1995 gr. substans gaf vid förbränning med blykromat i bajonettrör 0,5351 gr.  $CO_2$  och 0,1223 gr.  $H_2O$ , motsvarande 0,14594 gr. C och 0,01369 gr. H.

$$\begin{array}{ccc} & \text{Beräknadt} & \text{Funnet.} \\ & \text{för } C_{18} H_{18} N_2 O_2. \\ \text{C} & 73,47 & 73,15 \\ \text{H} & 6,13 & 6,81. \end{array}$$

Substansen är olöslig i såväl baser som utspädda syror. I rykande saltsyra löser den sig, men utfaller åter vid utspädning

<sup>1)</sup> Med afseende på nomenklaturen få vi hänvisa till en af den ene af oss (Widman) författad uppsats: "Zur Nomenclatur der Verbindungen, welche Stickstoffkerne enthalten", som kommer att införas i ett af de följande häftena af Ber. d. Deutsch. ch. Ges. Vi anmärka nu blott, att "aci" betecknar en grupp: CO.NH, "pa" detsamma som "dihydro-" och "piazin" en af 9 bindningar sammanhållen kärna, som utom 4 kolatomer innehåller 2 qväfveatomer i paraställning.

öfversigt af k. vetensk.-akad. förhandlingar 1887, N:o 7. 455

med vatten. Blandas lösningen i rykande saltsyra med en starkt sur platinakloridlösning, så utfaller ett i gula prismer kristalliserande kloroplatinat, som smälter vid 176° och är sammansatt enligt formeln:

$$[\mathrm{C}_{18}\mathrm{H}_{18}\mathrm{N}_2\mathrm{O}_2 \cdot \mathrm{HCl}]_2\mathrm{PtCl}_4 + 4\mathrm{H}_2\mathrm{O}.$$

Analys:

0,192 gr. substans gaf efter glödgning 0,0349 gr. Pt.

Beräknadt. Funnet.
Pt 18,15 18,17.

Vattnet bortgår ännu icke vid 110°.

Genom alla dessa sina egenskaper och reaktioner, såsom ock genom hela sitt förhållande i öfrigt visar sig kroppen vara identisk med den i vår förra uppsats (sid. 283 och följ.) beskrifna, ur bromacetortotoluid framstälda föreningen. Då det nu åter icke lider något som hälst tvifvel, att icke kroppens senast beskrifna syntes har försiggått enligt följande schema:

$$\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} \underbrace{ \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{--CO} \ \overline{\text{OH}} \ \overline{\text{H}} \\ \\ \text{CO--CH}_2 \ \overline{\text{Cl}} \ \overline{\text{H}} \\ \end{array} }_{\text{N}} \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$$

d. v. s. att föreningen är en diortotolyldiacipapiazin, så följerdäraf, att den vid inverkan af en eqvivalent mängd alkoholisk kalilut på bromacetortotoluid bildade kroppen äfven är en diortotolyldiacipapiazin och dessutom att den i vår föregående uppsats (sid. 279) beskrifna, ur bromacetdibromortotoluid på samma sätt framstälda, vid 277° smältande kroppen utgör en didibromortotolyldiacipapiazin:

Dessa föreningar äro således att betrakta som derivat af en modersubstans, diacipapiazin:

$$\begin{array}{c} \text{NH} \\ \text{CH}_2 \\ \text{CO} \\ \text{CH}_2 \\ \end{array}$$

Denna sammansättning eger åter efter all sannolikhet den kropp, som Curtius 1) erhållit vid afdunstning af en vattenlösning af glycinetyleter, och som han benämt »glykokollimidanhydrid». Till derivaten af denna modersubstans måste också räknas de två ofvan redan nämda kropparne, nemligen Mylius' »sarkosinanhydrid», som är dimetyldiacipapiazin, och Meyer's »anilidoättiksyreanhydrid», som är difenyldiacipapiazin. Af dessa tre förut undersökta och beskrifna kroppar är »sarkosinanhydriden» noggrannast studerad och det förtjenar anmärkas, att denna kropps egenskaper och reaktioner mycket väl öfverensstämma med det af oss undersökta ditolylderivatets. Så har Mylius beskrifvit ett kloroplatinat, som är alldeles analogt sammansatt med det ofvan beskrifna och håller såsom detta 4 mol. vatten.

# Inverkan af alkoholisk kalilut på ditolyldiacipapiazin.

Redan i vår förra uppsats meddelade vi våra dittills gjorda iakttagelser öfver den ifrågavarande kroppens förhållande till kokande alkoholisk kalilut. Vi hade emellertid då icke kunnat bringa den bildade nya substansen i ett för analys lämpligt tillstånd och bestämma dess sammansättning. Detta har numera lyckats oss och våra fortsatta undersökningar hafva ådagalagt, att kroppen är en

## Ortotolylglycinylortotolylglyciu:

$$\mathbf{C_7H_7} \cdot \mathbf{N^7} \underbrace{\phantom{\mathbf{CH_2 - COOH}}}_{\mathbf{CO - CH_2 - NH}} \cdot \mathbf{C_7H_7}$$

2 gr. ditolyldiacipapiazin blandades med en alkohollösning af 4 gr. kaliumhydrat (beräknadt 0,38 gr.) och blandningen kokades omkring en half timme. Därpå afdunstades alkoholen på vattenbad, då ett kaliumsalt återstod i form af en olja, som löste sig temligen svårt i vatten. Ur vattenlösningen utföll vid försigtig tillsats af saltsyra en färglös olja, som var ytterst lättlöslig i både alkalier och starkare mineralsyror. För att isolera

<sup>1)</sup> Ber. der Deutsch. chem. Ges. XVI, 755.

kroppen, surgjordes den alkaliska lösningen med ättiksyra och utskakades med eter, som mycket lätt löser den utfälda oljan. Vid eterns afdunstning uppträder kroppen åter såsom en olja. Denna stelnar dock ytterst långsamt till en hvit, hård kropp, om den öfvergjutes med gasolja och länge rifves med en platinaspade. Kroppen smälter vid 126° à 129°. Den kan ej omkristalliseras, emedan den ganska hastigt förhartsas i lösningar af indifferenta lösningsmedel. Föreningen är mycket lättlöslig i alkohol, eter och benzol, nästan olöslig däremot i gasolja.

#### Analys:

- I. 0,2007 gr. substans gaf vid förbränning med blykromat i bajonettrör 0,5097 gr.  $CO_2$  och 0,13 gr.  $H_2O$ , motsvarande 0,13901 gr. C. och 0,0144 gr. H.
- II. 0,1898 gr. substans gaf vid förbränning med syrgas i öppet rör 0,4804 gr.  $CO_2$  och 0,1176 gr.  $H_2O$ , motsvarande 0,13102 C och 0,01306 gr. H.
- III. 0,1906 gr. substans gaf 14,2 kcm. torr qväfgas vid  $14,5^{\circ}$  och 743 mm. tryck.

Beräknadt.			Funnet.			
			I.	II.	III.	
$C_{18}$	216	69,23	$69,_{26}$	69,03	_	
$\mathrm{H}_{20}$	20	6,41	7,17	6,88		
$N_2$	28	8,97			8,69	
$O_3$	<b>4</b> 8	15,39				
	312	100,00.				

Såsom vi i vår förra uppsats nämnt, öfvergår kroppen återigen i ditolyldiacipapiazin, om den löses i saltsyra och lösningen far stå ett par dagar vid vanlig temperatur. Denna iakttagelse kunna vi nu bekräfta och för öfrigt tillägga, att reaktionen äfven eger rum, om man en stund kokar lösningen i starkt utspädd saltsyra. Den vattenmolekyl, som ditolyldiacipapiazinen upptog vid kokning med alkoholisk kalilut, i det den nya föreningen bildades, har nu åter bortgått:

458 WIDMAN & ABENIUS, OM AROMATISKA BROMACETAMIDODERIVAT.

$$\begin{array}{c|c} C_7H_7 \cdot N & \hline \\ CO\_CH_2 & N \\ \hline \\ CO\_CH_2 & N \\ \hline \end{array} \ . \ C_7H_7$$

Ur detta förhållande framgår i huru hög grad benägenheten till bildning af äfven sådana sexlediga kärnor, som den föreliggande, gör sig gällande.

Öfverraskande och anmärkningsvärd är för öfrigt tolylglycinyltolylglycinens stora beständighet vis à vis inverkan af alkoholisk kalilut. Om det också i betraktande af närvaron af en sexledig kärna är lätt begripligt, att piazinderivatet skall visa sig mycket beständigt i förhållande till såväl syror som baser, så vore dock att vänta, att tolylglycinyltolylglycinen, i hvilken qväfvekärnan redan är sprängd, skulle ganska lätt sönderfalla i 2 molekyler ortotolylglycin vid kokning med alkoholisk kalilut. En sådan sönderdelning synes dock icke kunna åstadkommas med detta agens.

Upphettar man åter tolylglycinyltolylglycin till 150—160° i tillsmält rör under  $2^{1}/_{2}$  timmes tid med en blandning af lika delar vanlig och rykande saltsyra, så inträder sönderdelning och det bildas klormetyl, ortotoluidin och ortotolylglycin och sannolikt äfven kolsyra. Reaktionsförloppet torde kunna åskådliggörasgenom följande eqvation:

Då det preparat, som användes vid detta försök, ytterst var framstäldt ur bromacetortotoluid, bekräftar detta försök den ofvan gifna tolkningen af reaktionsförloppet vid alkoholisk kaliluts inverkan på bromacetortotoluid.

## Inverkan af fosforpentaklorid på ditolyldiacipapiazin.

I vår förra uppsats hafva vi beskrifvit det derivat, som bildas vid inverkan af fosforpentaklorid. Vi kunde emellertid på grund af de utförda analytiska bestämningarne då ännu icke afgöra emellan formlerna  $C_9H_8NClO$  och  $C_9H_6NClO$  d. v. s. efter fördubbling af molekularvigterna mellan  $C_{18}H_{16}N_2Cl_2O_2$  och  $C_{18}H_{12}N_2Cl_2O_2$ . Vi hafva därför sedan utfört flera förbränningar med syrgas i öppet rör, hvilka gifvit sådana resultat, att någon tvekan i valet mellan dessa formler icke vidare kan ifrågakomma.

Analys:

IV. 0,1933 gr. substans gaf vid förbränning med syrgas i öppet rör 0,4213 gr.  $\rm CO_2$  och 0,0777 gr.  $\rm H_2O$ , motsvarande 0,1149 gr.  $\rm C$  och 0,00863 gr.  $\rm H.$ 

V. 0,2024 gr. substans gaf vid förbränning i öppet rör 0,438 gr.  $CO_2$  och 0,0884 gr.  $H_2O$ , motsvarande 0,11945 gr. C och 0,00982 gr. H.

	Be <b>r</b> ä	knadt			Funnet.		
f.	$C_{18}H_{16}N_2O_2Cl_2$ :	$f.C_{18}H_{12}N_2O_2Cl_2:$	I.	II.	HI.	IV.	V.
$\mathbf{C}$	59,50	60,17	59,77		· -	59,44	59,02
$\mathbf{H}$	4,41	3,34	4,38	_		4,46	4,85
N	7,71	7,80		7,78			
Cl	19,56	19,78			19,56		
0	8,82	8,91			_		
	100,00	100,00.					

Af dessa tal framgår det tillräckligt tydligt, att kroppen måste ega den först angifna sammansättningen.

Hvad konstitutionen beträffar, så hafva vi redan i vår förra uppsats meddelat, att kloratomerna utgå ur föreningen vid kokning med natronlut. Detta visar, att de måste stå i qväfvekärnan, ej i någon af benzolkärnorna. Egendomligt är, att de båda syreatomerna förblifvit oberörda af fosforpentakloriden. Att detta verkligen är fallet, och att syreatomerna icke genom en sekundär reaktion under medverkan af vatten åter inträdt i kroppen vid reaktionsproduktens behandling med vatten, kan man med säkerhet antaga i betraktande däraf, att den redan i

hetta vid  $140^\circ$  stelnade reaktionsprodukten vid den mycket försigtigt verkstälda sönderdelningen af öfverskottet af fosforpentaklorid med kallt vatten, hvarvid all starkare temperaturförhöjning undveks, icke på något sätt syntes förändras utan förblef fast under hela tiden. Fosforpentakloriden måste således hafva blott inverkat klorerande och kloratomerna hafva tydligen ingått i  $\mathrm{CH_2}\text{-grupperna}$ . Föreningen är i enlighet härmed att uppfatta såsom

#### Diortotolyldiacidiklorpapiazin:

$$N \cdot C_7H_7$$
CIHC CO CHCI
 $N \cdot C_7H_7$ 

I sitt förhållande till fosforpentaklorid erinrar ditolyldiacipapiazin särdeles mycket om den af KNORR upptäckta, och i anseende till sina reaktioner så ytterst intressanta »fenylmetylpyrazolonen» 1):

$$\begin{array}{c|c} N\cdot C_6H_5\\ \hline N & CO\\ & & \\ CH_3\cdot C & CH_2 \end{array}$$

hvilken vid upphettning med fosforpentaklorid äfven öfvergår i ett diklorsubstitutionsderivat:

$$\begin{array}{c|c} N\cdot C_6H_5\\ \hline N & CO\\ & \parallel & -\\ CH_3\cdot C & -CCl_2 \end{array}$$

I detta fall hafva dock båda  $\rm CH_2$ -gruppens väteatomer blifvit substituerade af klor, i det förra blott en väteatom i hvarje  $\rm CH_2$ -grupp. Vi erinra dock därom, att vi redan i vår förra uppsats omnämnt, att ännu ett annat klorderivat bildas vid fosforpentaklorids inverkan på ditolyldiacipapiazin vid  $160^\circ$ . Detta, som smälter vid  $185-186^\circ$  (det ofvan omnämnda smälter vid 200-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. Bd. 238, p. 178.

ÖFVERSIGT AF K. VETENSK.-AKAD. FÖRHANDLINGAR 1887, N:o 7. 461

201°), har visserligen ännu icke blifvit närmare undersökt, men det är icke osannolikt, att det utgör ett tetraklorderivat.

### Ditolyldiacipapiazins behandling med jodmetyl.

Dels på grund af föreningens förhållande till fosforpentaklorid, dels på grund af  $\mathrm{CH_2}$ -gruppens ställning mellan en  $\mathrm{CO}$ -grupp och en qväfveatom inom en atomring, dels ock på grund af analogi med »fenylmetylpyrazolon», som lätt angripes af jodmetyl och till och med ger olika derivat, allteftersom inverkan får ega rum vid närvaro af alkali eller ej, skulle man kunna vänta, att äfven ditolyldiacipapiazinen skulle gifva metylderivat vid närvaro af jodmetyl. Vi hafva därför upphettat kroppen med ett öfverskott af jodmetyl i metylalkoholisk lösning under 2 timmars tid i vattenbad. Det visade sig därvid, att någon inverkan icke eger rum åtminstone under dessa förhållanden. Samma negativa resultat hafva vi för öfrigt äfven erhållit, då vi före upphettningen tillsatte natriummetylat. Metylengruppen eger alltså vida mindre reaktionsförmåga i ditolyldiacipapiazin än i fenylmetylpyrazolon.

Den ofvan meddelade undersökningen har således gifvit vid handen, att åtminstone vissa bromacetamidoderivat öfvergå i diacipapiazinderivat d. v. s. föreningar af den generella formeln:

$$\begin{array}{c} \text{NR} \\ \text{CH}_2 \\ \text{CO} \\ \text{CH}_2 \end{array}$$

vid behandling med en eqvivalent mängd alkoholisk kalilut. Anstälda försök att på detta sätt ur bromacetanilid och bromacetparatoluid framställa diacipapiazinderivat utföllo emellertid, såsom vi i vår föregående uppsats meddelat, med negativt resultat
och detta kunde väl gifva anledning till intressanta slutsatser
med afseende på en i ortoställning befintlig sidokedjas inflytande

på reaktionens förlopp. Vi vilja dock för närvarande icke inlåta oss härpå, dels därför att försök med negativt resultat öfverhufvud taget icke ega synnerligen stor beviskraft, då positivt resultat kanske står att erhålla vid en förändring af försöksvilkoren, dels därför att med den nu faststälda konstitutionen hos de bildade föreningarne det a priori är mycket osannolikt, att en sidokedja skulle kunna utöfva något bestämmande inflytande på reaktionens förlopp utan att sjelf deltaga i densamma. Vi anse det därför vara behöfligt att än ytterligare pröfva de sistnämda bromacetamidoderivatens förhållande till alkoholisk kalilut, hvartill vi hoppas få tillfälle under fortsättningen af dessa undersökningar.

För öfrigt ämna vi äfven i flere andra riktningar utsträcka dessa undersökningar. De aromatiska bromacetamidoderivaten synas nemligen kunna blifva ett förträffligt material för syntetiserande af olika, hittills icke kända, såväl 5- som 6-lediga qväfvekärnor.

Öfversigt af Kongl. Vetenskaps-Akademieus Förhandlingar, 1887. N:o 7. Stockholm.

Ytterligare iakttagelser om Gadolinitjordens atomvigt.

# Af A. E. Nordenskiöld.

[Meddeladt den 14 September 1887.]

För korthetens skull betecknade jag redan för tjugufem år sedan i »Bidrag till kännedomen af i Sverige förekommande yttrotantal- och yttroniobmineral» (Öfversigt af Vet.-Akad. Förh. 1860, s. 27) med namnet gadolinitjord, af hvilket sedermera bildats »oxyde de gadolinium», den i naturen förekommande blandning af sällsynta jordarter, hvilka i kemiskt hänseende kännetecknas genom fällbarhet med ammoniak, fällbarhet ur svagt sura lösningar med oxalsyra eller ammoniumoxalat, och icke-fällbarhet med neutralt kaliumsulfat.

Förlidet år sökte jag i ett meddelande, som först intogs i Geologiska föreningens förhandlingar (B. VIII, s. 442) och sedermera, ökadt med några ytterligare iakttagelser, i Compte Rendu (1886, 2:de Sem. CIII, s. 795), påvisa, att gadolinitjorden, oaktadt den ej utgör oxiden af ett enda grundämne, utan är en blandning af flere jordarter med alldeles olika atomvigter, alltid då den förekommer i naturen har en konstant atomvigt. Jag yttrar med anledning häraf:

»Här möter oss således ett inom mineralogien och geognosien fullkomligt nytt förhållande, till hvilket man förut ej känner något motstycke. Visserligen veta vi, att stökiometriskt lika sammansatta oxider isomorft ersätta hvarandra, t. ex. jernoxid och lerjord, eller kalkjord, talkjord, jernoxidul och manganoxidul, men det är nu för första gången, som man erhållit exempel

derpå, att trenne isomorfa ämnen, af det slag som kemisten för det närvarande nödgos kalla enkla, alltid, då de i någon större mängd träffas i ett mineral, ej allenast förekomma tillsamman, utan äfven tillsamman i precist samma inbördes förhållande: Det förefaller nästan som om kemisten här skulle stå inför ett problem snarlikt det som möter astronomen vid de små planeterna.»

Detta uttalande grundade jag på följande iakttagelser:

	I mineralet ingående syror.	Ungef. halt af Gadolinitjord.	1 g Gadolinit- jord ger sulfat.	Gadolinit- jordens atom- vigt 1).	
Gadolinit från Ytterby	$SiO_2$	50	1,923	260	A. E. Nordenskiöld.
Gadolinit från Karlberg		ļ			
i Stora Tuna	$SiO_2$	34,6	1,908	264,2	G. Lindström.
Kainosit från Igeltjern					
på Hitterö	SiO <sub>2</sub> ; CO <sub>2</sub>	38	1,922	260,2	A. E. NORDENSKIÖLD.
Arrhenit från Ytterby	$SiO_2$ ; $Ta_2O_5$	33,2	1,910	263,8	N. Engström.
Xenotim från Igeltjern	$P_2O_5$	60	1,922	260,2	A. E. Nordenskiöld.
Fergusonit från Garta					
nära Arendal	${ m Nb}_2{ m O}_5$	39	1,909	264,0	G. Lindström.
Fergusonit från Moss	$Nb_2O_5$	39	1,926	259,2	D:o.
Cleveit från Garta	$\mathrm{U_2O_4}$	10,1	1,909	264,0	G. Lindström o. Cleve.
Fluocerit från Österby		2,5	1,919	261,2	A. E. Nordenskiöld:
Eudialyt från Kangerd-					
luarsuk	$\mathrm{SiO}_2$	0,1	1,923	260	G. Lindström <sup>2</sup> ).

Det resultat, till hvilket jag i här ifrågavarande uppsatser trodde mig komma, ådrog sig ej ringa uppmärksamhet. Omedelbart efter det meddelandet härom blifvit tryckt i Compte Rendus sökte Crooke<sup>3</sup>) i mina undersökningar en bekräftelse på de märkliga resultat, till hvilka han sjelf kommit genom omfattande

¹) Under förutsättning att alla de i blandningen ingående jordarterna äro sammansatta efter formeln  $R_2O_3$ , och atomvigten af 0=16.

<sup>2)</sup> De två sista bestämningarne finnas införda endast i meddelandet i Compte Rendu. De äro särdeles vigtiga emedan de visa, att äfven när endast spår af gadolinitjord förekommer i ett mineral, så har denna jordartblandning sin normala atomvigt.

<sup>3)</sup> The chemical news. Vol. 55, s. 87.

undersökningar af de sällsynta jordarternas spektra och hvilka syntes betänkligt rubba läran, att all materia består af ett stort antal i hvarandra ej öfverförbara grundämnen, d. v. s. en af de grundprinciper, hvarpå det 19:de århundradets kemi hvilar.

MARIGNAC åter uttalade i en kritik af Crookes undersökningar, tryckt i Archives des sciences physiques et naturelles, Maj 1887, tvifvelsmål om allmängiltigheten af det resultat, till hvilket jag kommit, och slutligen har RAMMELSBERG vid Berliner Akademiens sammankomst den 16 Juni detta år tagit till orda i frågan och sökt visa, att mitt uttalande om gadolinitjordens atomvigt vore alldeles oriktigt, och berott derpå, att jag ej fäst något afseende på en mängd äldre afvikande iakttagelser.

Förebråelsen är dock oberättigad. Med den svårighet, som möter, att något så när fullständigt skilja gadolinit- och ceritoxiderna från hvarandra, med den omtanke, som måtte iakttagas för att erhålla gadolinitjorden fri från kali, fosforsyra och andra föroreningar, och för att till undersökning erhålla en jordqvantitet, från hvilken någon utfraktionering under operationens lopp ej redan egt rum, med de fel, som lätt uppstå vid jordarternas förvandling till sulfat o. s. v., är det tydligt, att endast sådana bestämningar äro jemförbara, vid hvilka precist samma metod användts för gadolinitjordens afskiljande och renframställning, och vid hvilken en ej alltför ringa qvantitet råmaterial användts. Med anledning af åtskilligt, som utom Sverige publicerats om de sällsynta jordarterna, vågar jag här tillfoga, att endast sådana bestämningar äro användbara, som utförts eller varit öfvervakade af personer väl hemmastadda i de sällsynta jordarternas kemi. De resultat, som vid mineralanalyser erhållas, uppfylla endast undantagsvis dessa vilkor. Härpå torde åtminstone de flesta af de afvikande resultat, som RAMMELSBERG anför, bero.

För att visa oriktigheten af det resultat, till hvilket jag kommit, lemnar RAMMELSBERG följande sammanställning dels af atomvigterna för de af mig under namn af gadolinitjord inbegripna jordarter, dels af samtliga de atomvigtsbestämningar, som utförts å gadolinitjord ur olika mineral. A. Rammelsbergs tabell öfver atomvigten af de jordarter, som ingå i gadolinitjorden 1).

136 Scandiumoxid NILSON. Yttriumoxid 227CLEVE. Philippiumoxid 294 DELAFONTAINE. 8-Yttriumoxid 336 MARIGNAC. Erbiumoxid 345 MARIGNAC. Samariumoxid 348 CLEVE. α-Yttriumoxid 362MARIGNAC. Holmiumoxid 368CLEVE. Terbiumoxid 380 CLEVE. Thuliumoxid 390 CLEVE. Decipiumoxid DELAFONTAINE.  $390^{-}$ Ytterbinmoxid 394 NILSON.

Atomvigten varierar således här från 136 till 394.

B. Rammelsbergs tabell öfver atomvigten af gadolinitjord framställd ur olika mineral<sup>2</sup>).

Gadolinit, Ytterby 243.0HUMPIDGE. Euxenit, Alve 243.0RAMMELSBERG. Gadolinit, Ytterby 248.0RG. Kristalliserad Polykras, Hitterö 258,0 RG. Gul Yttrotantal, Ytterby  $258,_{2}$ RG. Xenotim, Hitterö 258.8RG. Fergusonit, Moss 259.2LINDSTRÖM. Gadolinit, Hitterö 259.4 HUMPIDGE. Xenotim, Hvalö 259.6BLOMSTRAND. Derb Polykras, Hitterö 260.0 RG. Eudialyt, Grönland 260.0LINDSTRÖM. Gadolinit, Ytterby 260,0Nordenskiöld. Kainosit, Hitterö 260,4ND.

<sup>1)</sup> Jag har här så till vida ändrat Rammelsbergs tabell, att jag, i stället för metallens, angifvit metalloxidens eller jordens  $(R_2O_3)$  atomvigt. Det här angifna talet är således  $=2 \times Rammelsbegs$  tal +48.

<sup>2)</sup> Likasom i det föregående har jag här anfört ej metallernas utan oxidernas atomvigter.

Fluocerit, Österby	$261,_{2}$	Nd.
Fergusonit, Grönland	262,0	$R_{G}$ .
Samarskit, Ural	263,0	RG.
Arrhenit, Ytterby	263,8	Engström.
Cleveit, Garta	264,0	LM.
Fergusonit, Garta	$264,_{0}$	LM.
Gadolinit, Karlberg	$264,_{2}$	LM.
Gadolinit, Hitterö	266,0	RG.
Euxenit, Eitland	268,0	RG.
Euxenit, Mörefjär	270,0	RG.
Yttrotantal, Ytterby	272,0	$R_{G}$ .
Bragit, Helle	274,0	Rg. 1)
Tyrit, Helle	275,4	$\mathrm{Rg.}^{1})$
Xenotim, Narestö,	276,8	BD.
Gadolinit, Colorado	300,0	EAKINS.
Samarskit, Mitchell C:o	313,0	Rg.

Enligt RAMMELSBERG stå dessa tal »in offenbarem Widerspruch mit der Annahme Nordenskiölds, dass das Atg. der Gemenge von Yttriummetallen aus den verschiedenen Mineralien und von verschiedenen Fundorten das gleiche ist».

Häri skulle den utmärkte analytikern hafva fullkomligt rätt, om någon garanti funnes derför, att samtliga i tabell B anförda atomvigtsbestämningar vore utförda på fullkomligt rent material, enligt fullkomligt samma metod, och framför allt med nödig uppmärksamhet derpå, att ej någon del af den jordartblandning, hvars atomvigt sökes, blifvit utfraktionerad. Allt detta vågar jag dock på det högsta betvifla, isynnerhet som ofvan anförda atomvigtsbestämningar i de flesta fall utförts såsom bioperationer vid mineralanalyser, endast och allenast i afsigt att sätta kemisten i tillfälle att beräkna mineralets kemiska formel. En eller annan enhet i den erhållna atomvigten har i så fall haft föga att betyda. Ej heller torde nödig vigt fästats vid gadolinitjordens så fullständiga skiljande från ceritoxiderna, som med

<sup>1)</sup> Bragit och Tyrit äro i mineralogiskt hänseende fullkomligt identiska med Fergusonit.

nuvarande metoder är möjligt. Endast sålunda kan jag förklara de ytterligt grofva fel, som tydligen vidlåda en del af de i tabellen anförda talen.

Såsom fullkomligt oriktiga måste jag beteckna: 1:0) De 2:ne första bestämningarne af Ytterby gadolinitjordens atomvigt. Omsorgsfulla nya undersökningar komma nog att gifva tal mera öfverensstämmande med det af mig erhållna, 260.

- 2:0) Bestämningen af euxenit från Alve. Jag har, för att kontrollera uppgiften, med nödig omsorg framställt gadolinitjord från detta mineral. 1 gr. gadolinitjord ur euxenit från Alve gaf 1,886 gr. sulfat, motsvarande en atomvigt af 270,9.
- 3:0) Samarskit från Mitchell C:o. 1 gr. med nödig omsorg framställd gadolinitjord ur samarskit från den amerikanska fyndorten gaf 1,892 gr. sulfat, motsvarande en atomvigt af 269,1. Dessa två tal, 270,9 och 269,1, äro, som man ser, något större än motsvarande tal som anföras i tabellen s. 464, men detta beror antagligen endast derpå, att jag vid framställningen af jordarten ur euxenit och samarskit användt en något modifierad arbetsmetod.

Af dessa bestämningar ser man i alla fall huru ytterst opålitliga de af RAMMELSBERG sammanställda talen äro, och att man från den af honom uppställda tabellen helt säkert kan såsom fullkomligt oriktiga (eller kanske riktigare, till följd af olika arbetsmetoder med de öfriga talen ojemförbara) utesluta de 3 första bestämningarne och de 6 sista. Man kommer då till det resultat, att medan atomvigten för de jordarter, som ingå i gadolinitjorden, vexlar mellan 136 och 394, så vexlar atomvigten af den gadolinitjord, som blifvit ur olika mineral framställd, endast mellan 258 och 271 eller med  $2^{1/2}$  proc. kring medeltalet  $265^{1/2}$ . Redan detta är i och för sig mycket anmärkningsvärdt, men min öfvertygelse är, att äfven denna ringa olikhet endast beror på variationer i arbetsmetoderna och att således den i naturen förekommande blandning af jordarter, som jag benämnt gadolinitjord, alltid har en konstant atomvigt.

Det är dock klart, att ett fullt tillförlitligt bevis härför endast kan erhållas genom en ny serie af noggranna, efter samma metod verkställda atomvigtsbestämningar på den till gadolinitgruppen hörande jordartblandning, som framställts ur Gadolinit, Yttrotantal, Fergusonit, Xenotim, Euxenit, Eudialyt, Thorit, Alvit, Cleveit, Polykras, Samarskit, Nohlit, Fluocerit, Yttrocerit, Monazit, Wöhlerit, Eukolit, Yttrotitanit, m. m. från så många skilda fyndorter som möjligt. Med tillhjelp af det utomordentligt rika materiel af dylika mineral, som förvaras på Riksmusei mineralogiska afdelning, är en dylik undersökning nu anordnad. När den blifvit afslutad hoppas jag kunna gifva ett definitivt svar på den här föreliggande vigtiga frågan.

#### Skänker till Vetenskaps-Akademiens Bibliothek.

(Forts. från sid. 448.)

Dublin. R. Dublin Society.

Scientific transactions. (2) Vol. 3: N:o 11-13. 1886—1887. 4:o. proceedings. (2) Vol. 5(1886/87): P. 3-6. 8:o.

Frankfurt a. M. Senckenbergische Naturforschende Gesellschaft. Bericht. 1886/87. 8:o.

Giessen. Oberhessische Gesellschaft für Natur- und Heilkunde. Bericht. 25. 1887. 8:0.

Glasgow U. S. Morrison observatory.

Publications. N:o 1 (1885). 4:o.

Göttingen. K. Gesellschaft der Wissenschaften.

Abhandlungen. Bd. 33(1886). 4:o.

Nachrichten. 1886. 8:o.

Göttingische Gelehrte Anzeigen. 1886: Bd. 1-2. 8:o.

Hanau. Wetterauische Gesellschaft für die gesammte Naturkunde. Bericht. 1885/1887. 8:o.

Haarlem. Hollandsche Maatschappij der Wetenschappen. Natuurkundige Verhandelingen. (3) D. 4: St. 4. 1887. 4:o. Archives des sciences exactes et naturelles. T.21:L.2-5. 1886/87. 8:o.

Linz. Museum Francisco-Carolinum.

Bericht. 45 (1886). 8:o.

London. Royal Society.

Philosophical transactions. Vol. 177 (1886): P. 1-2. 4:0.

List. 1886. 4:0.

-- Linnean society.

Transactions. (2) Botany. Vol. 2: P. 9-14. 1886-1887. 4:o.

» Zoology. Vol. 4: P. 1–2. 1886—1887. 4:0.

Journal. Botany. Vol. 22: N:o 145-149; 23: 151; 24: 158. 1886-1887. 8:o.

» Zoology, Vol.19:N:0114-115; 20:116-117; 21:126-128-1886-87. 8:0.

Proceedings. 1883/1887. 8:o.

List. 1887. 8:o.

- Zoological society.

Proceedings of the scientific meetings. 1887: P. 1-2. 8:0.

Mexico. Sociedad cientifica »Antonio Alzate».

Memorias. T. 1: cuad. 1. 1887. 8:0.

Milano. Società Italiana di scienze naturali.

Atti. Vol. 29 (1886); F. 1-4. 8:o.

Napoli. Accademia delle scienze fisiche e matematiche.

Rendiconto. Anno 25(1886): Fasc. 4-12. 4:0.

Neuchatel. Société des sciences naturelles.

Bulletin. T. 15, 1886, 8:o.

(Forts. å sid. 503).

Öfversigt af Kongl. Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar 1887. N:o 7.

Om ett enkelt förhållande mellan våglängderna i en del ämnens spektra.

Af A. E. Nordenskiöld.

[Meddeladt den 14 September 1887.]

Redan för flere år sedan trodde jag mig finna ett enkelt matematiskt förhållande mellan våglängderna i åtskilliga ämnens spektra, det nemligen, att i dessa spektra differenserna mellan logaritmerna för hvarje särskildt ämnes våglängder ofta voro enkla multipler af samma tal. Brist på nödig litteratur (jag utförde denna undersökning såsom förströelse under en öfvervintring i de arktiska trakterna) hindrade mig då att slutföra arbetet, hvartill kom att den ytterliga rikedom på linier, som utmärker de flesta ämnens gnistspektra, göra dessa föga lämpliga att utreda frågan, huruvida liniernas inbördes lägen verkligen är betingad af någon enkel matematisk lag eller ej. I sammanhang med min undersökning om gadolinitjordens atomvigt kom jag att åter upptaga detta ämne, hufvudsakligast emedan det föreföll mig, att det absorptionsspektrum, som de sällsynta jordarterna lemna, genom ett lagom antal, mestadels på lämpligt afstånd från hvarandra fördelade linier, särdeles väl borde lämpa sig till att pröfva, om ett likartadt matematiskt förhållande här ägde rum, som det jag trott mig finna mellan linierna i åtskilliga ämnens gnistspektra, och huruvida sjelfva detta förhållande verkligen berodde på en naturlag, eller blott på en skenbar öfverensstämmelse mellan de beräknade och observerade talen. Det visade sig då, att trettionio af de fyratio absorptionslinier, som GER-HARD KRÜSS och L. F. NILSON sammanställa i deras afhandling Studier öfver sällsynta jordarters absorptionsspektra (Öfvers. af K. Vet.-Akad. Förh. 1887, n:o 6, på tyska i Berichte der Deutsch. chemischen Gesellschaft 1887, XX, s. 2134), låta fördela sig i 2:ne grupper, hvilka hvar för sig otvunget fylla vilkoret, att differensen för logaritmerna på vaglängderna äro enkla multipler af samma tal, eller hvad som är detsamma, att våglängderna för de olika absorptionslinierna kunna uttryckas genom formeln:

$$\lambda = a^n k$$
, eller

$$\log \lambda = \log k + n \cdot \log a = k_1 + n A.$$

Der a (eller A) och k (eller  $k_1$ ) äro för hvarje grupp karakteristiska konstanter, och n ett helt tal. Följande tabeller visa huru de på grund af ofvanstående formel beräknade tal öfverensstämma med de observerade. I dessa tabeller anger:

Den första kolumnen den observerade våglängden, A.

Den andra den beräknade våglängden, B.

Den tredje differensen A—B. Det är denna kolumn som visar, i hvad mån de beräknade och observerade talen öfverensstämma med hvarandra.

Den fjerde  $\log B$ .

Den femte differensen mellan 2:ne på hvarandra följande log B.

I. De sällsynta jordarternas nitratlösningars absorptionsspektra.  $\varDelta=0{,}002557.$ 

Α.	n	1 7	1. 0	Dia
А.	В.	<i>A</i> − <i>B</i> .	$\log B$ .	Differens.
728,3	728,8	0,5	2,86261	
716,4	716,0	+ 0,4	2,85494	$0,00767 = 3\Delta$
708,0	707,7	+ 0,4	2,84983	$0,00511 = 2\Delta$
679,4	679,1	+ 0,3	2,83193	$0.01790 = 7\Delta$
654,7	655,5	0,8	2,81658	$0,01535 = 6\Delta$
640,4	640,3	+ 0,1	2,80635	0,01023 = 44
626,1	625,4	+ 0,7	2,79613	$0,01022 = 4\Delta$
579,2	579,3	-0,1	2,76289	$0.03325 = 13 \Delta$
575,4	575,9	0,5	2,76033	$0,00256 = \Delta$
558,6	559,2	0,6	2,74754	$0,01279 = 5\Delta$
542,6	542,9	0,3	2,73476	$0.01278 = 5\Delta$
539,9	539,8	+ 0,1	2,73220	$0,00256 = \Delta$
536,3	536,6	0,3	2,72965	$0,00255 = \Delta$
533,6	533,4	+ 0,2	2,72709	0,00256 = 4
530,0	530,3	0,3	2,72453	$0,00256 = \Delta$
521,5	521,0	+ 0,5	2,71686	$0.00767 = 3\Delta$
514,6	514,9	0,3	2,71175	$0,00511 = 2\Delta$
512,2	511,9	+ 0,3	2,70919	$0,00256 = \Delta$
500,4	500,o	+ 0,4	2,69896	0,01023 = 44
488,8	488,3	+ 0,5	2,68873	$0.01022 = 4\Delta$
485,5	485,5	± 0,0	2,68618	$0,00255 = \Delta$
$476,9^{-1}$	477,0	0,1	2,67851	$0,00767 = 3\Delta$
474,5	474,2	+ 0,3	2,67595	0,00256 = 4
469,0	468,6	+ 0,4	2,67083	$0.00512 = 2\Delta$
463,2	463,2	± 0,0	2,66572	$0.00511 = 2\Delta$
452,6	452,4	+ 0,2	2,65549	$0.01023 = 4\Delta$
445,1	444,5	+ 0,6	2,64782	0.00767 = 34
434,0	434,1	0,1	2,63759	0.01023 = 44
416,7	416,6	+ 0,1	2,61970	$0.01789 = 7\Delta$
409,0	409,3	0,3	2,61202	$0,00768 = 3\Delta$

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) I Krüss och Nilsons tabell anges denna våglängd = 477,7. Deras egna observationer gifva dock talen 476,5, 477,0 477,0, 477,0.

474 nordenskiöld, våglängderna i en del ämnens spektra.

II. De sällsynta jordarternas nitratlösningars absorptions-spektra.  $\Delta = 0.003944$ .

Α.	В.	A—B.	$\log B$ .	Differens.
690,5 684,0 591,5 525,2 523,1 482,0 465,0 444,7 428,5	690,2 684,0 591,5 525,6 523,3 482,2 465,0 444,4 428,5	$ \begin{array}{c} + 0.3 \\ \pm 0.0 \\ \pm 0.0 \\ - 0.4 \\ - 0.2 \\ - 0.2 \\ \pm 0.0 \\ + 0.3 \\ \pm 0.0 \end{array} $	2,83900 2,83506 2,77196 2,72068 2,71871 2,68321 2,66744 2,64772 2,63194	$\begin{array}{c} 0,00394 = \varDelta \\ 0,06310 = 16\varDelta \\ 0,05128 = 13\varDelta \\ 0,00197 = \frac{1}{2}\varDelta \\ 0,03550 = 9\varDelta \\ 0,01577 = 4\varDelta \\ 0,01972 = 5\varDelta \\ 0,01578 = 4\varDelta \end{array}$

Endast en af de fyratio linier, som anföras i förut omnämnda afhandling, ( $\lambda=531,3$ ) låter icke otvunget hänföra sig till någon af dessa 2:ne grupper.

Granskar man närmare den 3:dje kolumnen, som anger differensen mellan de observerade talen (A) och de beräknade (B), så finner man att öfverensstämmelsen dem emellan är fullt tillfredsställande. Differensen öfverskrider endast i fyra fall en tiondedels proc. af våglängden (eller ungefär 0,5 af det här brukade måttet). Att denna öfverensstämmelse ej beror på hvad man kunde kalla en räknesofism synes följande ådagalägga.

Differensen mellan det största och minsta värdet för  $\lambda$  i ofvan angifna absorptionsspektrum är 728,3-409,0=319,3. Differensen åter för motsvarande logaritmer  $=0,25059=98\times den$  differens ( $\mathcal I$ ), med hvilken log B framgår i första tabellen. Häraf kan man beräkna, att i fall våglängderna vore utan någon bestämd regel fördelade mellan dessa yttergränser, så skulle sannolikt endast  $^{98}/_{319}$  eller ungefär  $^{1}/_{3}$  inom ett fel af  $\pm$  0,5 uppfylla det här uppställda vilkoret, att differensen för våglängdens logaritm och logaritmen för 728,3 vore en jemn multipel af  $\mathcal I$ , och om behörigt afseende fästes derpå att differensen mellan 2:ne på hvarandra följande logaritmer för  $\lambda$  i det spektrum hvarom här är fråga oftast ej är  $\mathcal I$  utan 2 till  $13\,\mathcal I$ , så måste det tal,

ÖFVERSIGT AF K. VETENSK.-AKAD. FÖRHANDLINGAR 1887, N:o 7. 475

som anger det sannolika antalet af tillfälliga koincidenser, ytterligare reduceras med ungefär hälften, d. v. s. till  $^1/_6$ . I tab. I uppfylles detta vilkor af  $^{26}/_{40}$  eller ungefär  $^2/_3$  af samtliga de fyratio våglängderna. Undantagen utgöras af:

- 1:0) De nio linier, som äro upptagna i tab. II.
- 2:0) Linierna  $\lambda = 654,7$ ,  $\lambda = 626,1$  och  $\lambda = 558,6$ , hvilka visserligen otvunget ansluta sig till tab. I, men der skillnaden mellan observerad och beräknad våglängd dock något litet öfverskrider 0,5.
- 3:0) Den ofvan anförda linien  $\lambda = 531,3$ , som icke passar in hvarken i tab. I eller tab. II.

Öfverensstämmelsen mellan iakttagna och beräknade våglängder är således här dubbelt eller, om behörigt afseende fästes på större afbrott i spektrum, fyra gånger större än den öfverensstämmelse som kunde bero på en tillfällighet.

Härtill kommer att på ett enda undantag när samtliga de linier, som icke låta hänföra sig till tab. 1, otvunget och med god öfverensstämmelse mellan beräknade och observerade tal låta hänföra sig till tab. II, för hvilken samma lag gäller som för tab. I, blott att här  $\mathcal{A}=0.003944$ .

Såsom jag i början af denna uppsats anför, trodde jag mig redan för längre tid sedan finna, att vid en del enkla ämnens gnistspektra differenserna mellan logaritmerna för de olika spektralliniernas våglängder utgöra jemna multipler af samma tal. Endast för den, som sjelf sysselsatt sig med noggranna spektralanalytiska qvantitetsbestämningar, och som sålunda dels vunnit säkerhet vid bedömandet af observationsfelens storlek, dels från fysikalisk ståndpunkt fått någon ledtråd för delandet af de mycket linierika spektra i särskilda grupper, torde det vara möjligt att fullständigt i den angifna riktningen genomföra en granskning af hela det rika observationsmaterial, som här föreligger.

För mig har detta varit så mycket mindre möjligt, som min tid sedan återkomsten från de sista arktiska resorna varit strängt upptagen af andra arbeten. Men jag skall dock, innan jag lemnar detta ämne, genom nedanstående tabeller bestyrka, att äfven vid gnistspektra, åtminstone i många fall, differenserna för våglängdernas logaritmer utgöra jemna multipler af samma tal.

Vid dessa tabeller betecknar såsom förut: A observerad våglängd  $^1$ ) och B våglängd beräknad under antagande att  $\log \lambda = k_1 + n \Delta$ . Den tredje kolumnen (A - B) visar skilnad mellan observerad och beräknad våglängd o. s. v. Denna kolumn lemnar äfven här en åskådlig bild af den öfverensstämmelse, som äger rum mellan teori och observation.

III. Vätgas.  $\Delta = 0.008166$ .

-	Α.	В.	AB.	$\log B$ .	Differens.
	656,2 486,1 434,0 410,1	656,4 485,9 434,0 410,2	$ \begin{array}{c c} -0.2 \\ +0.2 \\ \pm 0.0 \\ -0.1 \end{array} $	2,81716 2,68651 2,63751 2,61301	$ 0,13065 = 16 \Delta  0,04900 = 6 \Delta  0,02450 = 3 \Delta $

IV. Lithium. A = 0.04085.

 <i>A</i> .	В.	А—В.	$\log B$ .	Differens.
670,52 610,20 460,27	670,49 610,30 460,25	+0.03 $-0.10$ $+0.02$	2,82639 $2,78554$ $2.66299$	$0,04085 = \Delta \\ 0,12255 = 3\Delta$

# V. Rubidium. $\Delta = 0,00316$ .

Α.	В.	А—В.	$\log B$ .	Differens.
629,65 620,40 616,00 607,00 477,60 456,95 455,10 420,20	629,62 620,51 616,01 607,10 477,33 456,91 455,25 420,18	$   \begin{array}{r} +0.03 \\ -0.11 \\ -0.01 \\ -0.10 \\ +0.27 \\ +0.04 \\ -0.15 \\ +0.02 \end{array} $	2,79908 2,79275 2,78959 2,78826 2,67882 2,65983 2,65825 2,62844	$\begin{array}{c} 0,00633 = 2 \varDelta \\ 0,00633 = 2 \varDelta \\ 0,00633 = 2 \varDelta \\ 0,10444 = 33 \varDelta \\ 0,01899 = 6 \varDelta \\ 0,00158 = \frac{1}{2} \varDelta \\ 0,03481 = 11 \varDelta \end{array}$

<sup>1)</sup> För vätgas enl. bestämning af A. J. Ångström (Recherches sur les spectre soloire. Upsala 1868); för de öfriga enl. Rob. Thalén (Mémoire sur la détermination des longeurs d'onde des raies métalliques. Nova Acta Societ. Scient. Upsaliensis, Ser. III, Vol. VI, Fasc. II, 1868).

VI. Magnesium. A = 0,000907.

Д.	В.	А—В.	$\log B$ .	Differens.
552,74 518,30 517,20 516,67 470,35 458,65 448,10	552,89 518,23 517,15 516,61 470,27 458,63 448,22	$ \begin{array}{r} -0.15 \\ +0.07 \\ +0.05 \\ +0.06 \\ +0.08 \\ +0.02 \\ -0.12 \end{array} $	2,74264 2,71452 2,71862 2,71816 2,67235 2,66146 2,65149	$\begin{array}{c} 0.02812 = 31 \varDelta \\ 0.00090 = \varDelta \\ 0.00046 = \frac{1}{2} \varDelta \\ 0.04181 = 45 \varDelta \\ 0.01089 = 12 \varDelta \\ 0.00997 = 11 \varDelta \end{array}$

VII. Arsenik. A = 0,001056.

<i>A</i> .	В.	А—В.	$\log B$ .	Differens.
616,95 611,00 602,15 565,10 555,80 (549,80) 533,15	616,95 610,97 602,13 565,21 555,68	$ \begin{array}{c} \pm 0.00 \\ + 0.03 \\ + 0.02 \\ - 0.11 \\ + 0.12 \\ - \\ + 0.00 \end{array} $	2,79025 2,78602 2,77969 2,75291 2,74482 - 2,72686	$0,00423 = 4\Delta$ $0,00633 = 6\Delta$ $0,02748 = 26\Delta$ $0,00739 = 7\Delta$ $0,01796 = 17\Delta$

Af arsenikens sju linier följa sex den här angifna lagen, men den näst sista kan ej utan att antaga ett mycket betydande observationsfel inregistreras i serien.

VIII. Guld. A = 0,001183.

A.	В.	AB.	$\log B$ .	Differens.
627,65 596,00	627,65 595,99	± 0,00 + 0,01	2,79772 2,77524)	0,02248 = 194
(595,50)		_	_ }	$0,00945 = 8 \angle 1$
583,60	583,16	+ 0,44	2,76579	0.04732 = 404
523,00 479,20	522,96 $479,30$	+0.04 $-0.10$	2,71847 2,68061	$0.03786 = 32 \Delta$

Äfven här bildar en linie undantag, och vid en linie är afvikelsen mellan det observerade och beräknade talet temligen betydligt (0,44).

För att visa huru ett spektrum förhåller sig, der en del mycket närliggande linier förekomma, och der det derför är nödvändigt att antaga ett litet värde för  $\Delta$ , skall jag ytterligare anföra följande tabell. Härvid må dock anmärkas att när våglängderna ligga så nära hvarandra att  $\Delta$  måste antags < 0,00050, så blir skilnaden mellan  $a^nk$  och  $a^{n+1}k$ , då  $\lambda=420$ , endast 0,5 och då  $\lambda=660$  endast 0,8. Endast der mycket noggranna observationer föreligga kan man derför vid sådana ämnen afgöra om spektrallinierna följa den här angifna lagen eller om endast en tillfällig siffercoincidens eger rum.

IX. Kol. A = 0,00052.

Α.
658,30 657,75 569,41 566,09 564,65 563,86 537,90 515,02 514,42 513,30 426,60

De exempel, som ofvanför anförts, torde vara tillräckliga att visa, det åtminstone i en del enkla ämnens spektra differenserna mellan logaritmerna för hvarje ämnes våglängder äro enkla multipler af samma tal. Ännu är det dock ingalunda bevisadt att denna lag har allmängiltighet, d. v. s. att den gäller för alla ämnens spektra, men sannolikt synes mig vara, det en fortsatt undersökning skall visa, att alla enkla ämnens spektra antingen helt och hållet följa den här papekade lagen eller låta dela sig i af hvarandra mer eller mindre oberoende grupper, inom hvilka densamma är gällande.

# Periklas vid Nordmarks grufvor. Af Anton Sjögren.

[Meddeladt den 14 September 1887.]

Under ett den 1 September detta år vid Nordmarks grufvor aflagt besök blef jag uppmärksamgjord på ett i en nyupptagen skärpning förekommande obekant mineral, som en tid förut blifvit derstädes bemärkt af arbetarne samt af Disponenten J. E. Janson mig redan föregående dag förevisadt. Efter undersökning för blåsrör och i tunnprof under mikroskopet samt vid granskning af mineralets utseende, genomgångar och förekomstsätt kom jag till det resultat att mineralet var Periklas, der talkjorden till någon del var ersatt af mangan- och jern(?)-oxidul och möjligen äfven af zinkoxid. Då någon fullständig analys af det för Sverige nya fyndet ännu icke medhunnits lemnas här en kort karakteristik af mineralets förekomst, utseende och blåsrörsförhållande.

Periklasen förekommer i Hausmannit, som är mer eller mindre kalkförande. Vanligen sitter den i den rikare Hausmanniten i större och mindre korn, från en ärtas till ett senapsfrös storlek. Den har en ljust blekgrön färg (någon gång är den ofärgad), glasglans, utmärkt tydliga kubiska genomgångar, så att man genom spjelkning kan uttaga fullt reguliära kuber. Mineralet sitter ej omedelbart inuti Hausmanniten, utan omgifves alltid af en större eller mindre zon af radielt strålig, gråaktig till rödbrun Brucit. Stundom är Periklasen helt och hållet omvandlad i brucit. Der vatten och luft haft tillträde har kornet delvis

blifvit omvandladt i magnesiumkarbonat eller ock helt och hållet utlöst. Häraf torde man kunna draga den slutsats, att periklasen är genom ämnesomsättning bildad ungefär samtidigt med Hausmanniten och att den icke är någon sedermera uppkommen gångbildning eller sprickfyllnad, hvilket ock af dess fullkomliga inneslutning inom moderstenen i ärtstora korn bestyrkes. Tillkomsten af vatten har dock gjort, att hydratiseringen ej kunnat förhindras. En stor del af kornen äro derföre helt och hållet omvandlade i Brucit, hvilken, såsom ofvan blifvit antydt, har en färg dragande åt rödbrunt, tydligen beroende på närvaron af mangan. Förekomsten är fullkomligt analog med manganositens och pyrochroitens uppträdande vid samma grufvefält och vid Långban.

Periklasen löses i klorvätesyra, smälter ej för blåsrör, men blir mörk i kanten; med borax och fosforsalt ger den manganreaktion; det fuktade pulvret reagerar tydligt alkaliskt.

Hausmanniten förekommer såsom lagerformig bildning i dolomitartad kalk i liggandet af jernmalmslagret söder om den stora dioritgång, som å Nordmarksfältet skiljer Nygrufvan från Bergs- och Gröngrufvorna.

Af allt som förut blifvit publiceradt rörande manganositens och pyrochroitens förekomst vid Långbans och Nordmarks grufvor samt af den omständighet, att kristalliserad brucit samt derb sådan blifvit funnen tillhopa med manganmineralen, har man haft stor anledning förmoda, att periklasen äfven här skulle förekomma, hvilket nu äfven genom detta fynd blifvit bekräftadt.

Öfversigt af Kongl. Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar 1887. N:o 7. Stockholm.

Finnes, utom dimmor och moln och annan synlig utfällning, flytande eller fruset vatten i atmosferen?

#### Af K. H. Sohlberg.

[Meddeladt den 14 September 1887 genom E. EDLUND.]

I sina bekanta försök beträffande vattnets öfverhettning visar L. DUFOUR (Archives de la Bibliotèque universelle 1861), att den omständigheten ingalunda utgör ett tillräckligt vilkor för flytande vattens försättande i kokning, att vattnet uppnått den temperatur, vid hvilken vattengasens maximum af spänstighet är lika med det tryck som för tillfället på det fluida vattnet utöfvas. Detta vilkor är visserligen nödvändigt, men ej tillräckligt; det behöfves ytterligare, att det motstånd öfvervinnes, som vattnet gör mot förändring i sitt flytande sammanhangstillstånd, hvilket visserligen kan ske endast genom stegrad uppvärmning, men isynnerhet och med lätthet genom vattnets beröring med vissa fasta kroppar. Också var det genom en, som DUFOUR kallar den, »suspension liquide», eller vattenkulornas hållande i sväfvande tillstånd i en oljaktig, dem ej vätande vätska af vattnets egentliga vigt, som Dufour lyckades bringa dem, allt efter som de i storlek uppgingo till 10, 5 à 6, 1 à 3 mm:s diameter, till öfverhettning af cirka 30, 65 à 78 grader öfver den vanliga kokningstemperaturen. Men när man då berörde dem med en staf af glas eller metall, frambragtes i regeln på kontaktsstället under fräsning en plötslig gasutveckling och vattenkulan kastades häftigt åt sidan.

I viss analogi med dessa försök kan man hafva anledning förmoda, att vatten i fluid eller fast form kan existera i atmosferen, utan att den samtidigt närvarande vattengasen på långt när förefinnes i den mängd, som svarar mot dess maximum af tension vid den för handen varande temperaturen<sup>1</sup>). De små i atmosferen sväfvande vattenpartiklarne, så länge de förblifva oberörda af främmande molekulära inflytelser och störingar, måste tänkas så mycket lättare kunna bevara sin flytande eller fasta aggregationsform oförändrad, som ingen öfverdrifven temperaturstegring här, såsom i Dufours försök, sträfvar att spränga föreningsbanden, om ock, å andra sidan, partiklarnes åt alla håll fria ytor gifva förgasningstillfällen i rikaste mått. I synnerhet när under atmosferisk stillhet en större minskning i luftens innehållna vattenmängd inträffar genom utfällning, såsom t. ex. då under vintern efter en tids blid, fuktig väderlek temperaturomslag plötsligt försiggår och en större mängd af luftens gasformiga fuktighet förtätas såsom rimfrost eller snö, kan man vänta, att i den stora allmänna kristallisationsprocess i atmosferiskt vatten, som då eger rum, en myckenhet fluida eller frusna vattenpartiklar ej komma att deltaga i den hastiga reaktionen, utan förblifva i finfördeladt tillstånd sväfvande i luften, der de sedan uppehållas i följd af sin ytterliga litenhet. Också är det framför allt vid ett par dylika tillfällen de i det följande beskrifna försöken gifvit ett obestridligt och enligt hittils gällande

<sup>1)</sup> En tillfällig observation af prof. E. Edlund, som just föranledde honom att uppmana mig anställa de här beskrifna försöken, synes bestyrka en sådan förmodan. En kall vinterdag, då temperaturen var cirka—10° à—15°, önskade prof. E. uppvärma ett förut oeldadt bostadsrum. Rummet var försedt med en under golfvet gående och bakom kakelugnen uppstigande ventilationstrumma, som, då det eldades i kakelugnen, förde luften utifrån upp mot taket, hvarifrån den spred sig nedåt i följd af draget. Efter en stunds eldning i det eljest slutna rummet, då efter beräkning luften i det samma bort vara fullständigt utbytt mot luft utifrån, ville prof. E. undersöka fuktigheten hos den inkomna luften, som nu antagit vanlig rumtemperatur. Men se, oaktadt den låga temperaturen ute och den ringa gasformiga fuktighetsmängd, som derför kunnat derifrån inkomma, befans fuktighetsgraden i det uppvärmda rummet vara ganska betydlig och jemförlig med den i de öfriga bostadsrummen.

åsigter oväntadt öfverskott af fuktighet utöfver den gasformiga. Men dessutom torde äfven under mindre utpräglade kondensationsförhållanden alltid något, i högre grad finfördeladt, vatten uppkomma, som en längre eller kortare tid, sedan det förts till en torrare omgifning, kan bibehålla sitt fluida eller fasta tillstånd, hvadan det icke behöfver ligga något för tanken orimligt i att vid hvilka som helst tillfällen påträffa i atmosferen större eller mindre mängder eller spår af flytande eller fruset vatten jemte det gasformiga.

Nämda försök, som jag nu vill beskrifva, böra emellertid anses endast såsom preliminära och afse mera att fästa uppmärksamheten på den här ifrågavarande vigtiga företeelsen än att lemna ett, i alla händelser ännu för litet utredt, bevis.

Jag kombinerade i dessa försök iakttagelser af daggpunkten med samtidig indragning af den yttre luften i absorptionsrör, fylda med fosforsyreanhydrid. På den yttre fönsterbågen af ett mot norr och en högt belägen gata vettande fönster, 2 trappor upp i Vetenskapsakademiens hus, anbragtes en utstående jernarm, och på denna hängdes en REGNAULTS kondensationshygrometer, så långt ut, att jag med ansigtet på den slutna fönsterrutan kunde inifrån direkt afläsa hygrometerns termometer. Efter hand fann jag på, att tätt bakom silfvercylindern, på hvilken luftens vattengas skulle utfällas såsom dagg eller rimfrost, sätta en svart skärm, hvars reflex i cylindern då tecknade denna delvis fullkomligt svart, så svart till och med, att gränsen mellan denna del och den bakom sittande skärmen icke alls kunde urskiljas. Härigenom fick jag ett särdeles skarpt medel att fixera daggpunkten, i synnerhet då den låg under 0°. Ty strax när den hvita rimmen föll, tecknade den sig med skarp kontrast på den kolsvarta grunden och den förut osynliga randen framträdde hastigt med stor tydlighet, så mycket större, som jag der såg en flerfaldigt större yta af den rimbeklädda cylindern i projektion. Äfven utbytte jag, när jag kommit något in i sakerna, den till den REGNAULT'ska apparaten hörande, otillräckligt lilla aspiratorn mot en grenledning från en i det fysiska kabinettet

befintlig Bunsens aspirator, och genom att på denna grenledning, som gick genom ett hål i fönsterkarmen ut till hygrometerns absorptionsrör, sätta en fjedrad klämmare blef jag i stånd att med den största beqvämhet så moderera eterafdunstningen i hygrometern, att jag kunde, huru länge som helst, hålla dennas termometer på hvilket gradtal jag behagade. Observationerna gjordes sedan på det vanliga sättet. Jag neddref långsamt temperaturen grad för grad, tills utfällning egde rum, och när detta skett, lät jag den åter långsamt stiga, tills utfällningen försvunnit. De sålunda funna gränserna för daggpunkten approximerades, när jag erhållit en känsligare termometer, genom att gå fram och åter mellan dem från den ena tiondels graden till den andra, hvarefter mediet till de sist funna approximationsgränserna togs. Alla använda termometrar jemfördes med en normaltermometer och pröfvades äfven tid efter annan i afseende på nollpunktens förskjutning. För beräkning af vattengasens spänstighet användes REGNAULTS tabell.

Under det observationerna på daggpunkten utfördes, indrogs samtidigt vid ett närbeläget fönster genom ett utstucket längre glasrör den yttre luften i förut vägda absorptionsrör. Dessa voro till antalet 2:ne och hade begge formen af ett cylindriskt rör, 18 mm. i diameter och 15 1/2 cm. långt, som fortsattes med en sferisk kula af cirka 4 cm:s diameter och slutade med ett knäböjdt smalare rör, 12 cm. långt. Rören torkades noggrant och fyldes med asbest och fosforsyreanhydrid. Den cylindriska delen tillslöts genom en med ett glasrör genomborrad kork, genom hvilken luftströmmen inkom och som fullständigt öfverlackades. I den motsatta änden insköts löst en liten tuss af kemiskt ren bomull, för att hindra smådelar af den pulverformiga fosforsyran att ryckas bort med luftströmmen. Likaså i det yttre sugröret för upptagande af dam, som möjligen kunde inkomma. (Vid då och då gjorda vägningar visade sig dock denna senare bomullstuss så godt som oberörd af den genomgående luftströmmen.) Samtliga rör förenades genom kautschukligaturer, och från det sista absorptionsröret nedgick (den redan

i det första fosforsyreröret från vatten i hvarje form befriade) luften i en 3-halsad flaska med concentrerad svafvelsyra, som tjenstgjorde såsom skydd mot den med vatten fylda aspiratorn. Från midtersta halsen i samma 3-halsade flaska gick ett 2 gånger knäböjdt och med millimeterskala försedt rör till en liten skål med nämda slags syra, hvilket rör tjenstgjorde såsom manometer i fråga om den i aspiratorn indragna luftens tryck. Vid vägningarne af absorptionsrören aftogos kautschukligaturerna, hvarefter rören vägdes öppna i enlighet med den gjorda erfarenheten, att vattengasabsorptionen under sjelfva vägningen, äfven om denna skulle upptaga en tid af 10 à 15 min., är af försvinnande betydelse i jemförelse med de hygroskopiska kautschukligatureruas vigtsvariationer. Vigtsbestämningen skedde icke genom tarering, utan genom successiva vägningar på begge vågskålarne, hvarigenom ständig kontroll erhölls. Vattenqvantiteten i aspiratorn jemfördes först, i fråga om sin volym, med angifvelserna af en Ekmans gasometer och uppmättes derefter med justeradt mått, hvarefter gasometern användes såsom kontroll mot och bestämning af möjliga volymsändringar i samma vattenqvantitet. Allt efter som tiden medgaf, gjordes med aspiratorn 1, 2 eller 3 genomdragningar, och när större skiftningar märktes i daggpunkten, togs mediet.

Beräkningen af den indragna vigten vattengas skedde enligt formeln

$$P = \frac{1293 \cdot 0,62}{760} \cdot \frac{b - \beta - \mu}{b - p} \cdot \frac{ap}{1 + 0,00367 \ t} \cdot m$$

der

P = nämda vigt i milligram;

a = den i aspiratorn befintliga vattenqvantitetens volym i liter (12,77 före d. 25 Mars, 12,48 från och med samma dag);

b =för temperaturen reduceradt barometerstånd i mm.;

 $\beta=$  på samma sätt uttryckt differens i spänstighet hos den yttre luften och den i aspiratorn indragna;

m = antalet genomdragningar;

p = vattengasens iakttagna spänstighet i atmosferen;

t = aspiratorns temperatur;

u = vattenångans maximum af spänstighet vid temperaturen t;

1293 = vigten i milligram af 1 liter luft vid 0° och 760 mm:s pression;

0,62 = vattengasens egentliga vigt i förhållande till luften; 0,00367 = luftens utvidgningskoëfficient¹).

Jag vill nu anföra följande under månaderna Febr.—April detta år anstälda försök.

#### Den 16 Februari.

På morgonen var luften ganska disig och himmelen mulen. Mot middagen uppklarnade dock vädret fullständigt. Under försöken på e. m. var ock himlen klar, och det blåste, enligt den meteorologiska centralanstaltens observationer, svag vind från vestsidan.

Tre genomdragningar gjordes med aspiratorn från kl. 2,10 e. m. till 4,58 e. m. Aspiratorns temp. var +  $16^2$ ) och barometerhöjden, reducerad till 0°, var  $771^2$ ). Temp. ute varierade från + 0,7 till — 1,3. Vid afslutningarne visade svafvelsyremanometern en nivådifferens af cirka 21 mm., d. ä. 2,8 mm. qvicksilfver. Följaktligen var spänstigheten hos den indragna luftvolymen eller  $b - \beta - \mu$  i ofvanstående formel = 771 - 2,8 — 13,5 = (högst) 755. Daggpunkten befans vara cirka — 6,3; följaktligen p i samma formel = 2,82.

<sup>1</sup>) Den i aspiratorn indragna luften (den ansågs mättad med vattengas af temp. t) af volym a, temp. t och spänstighet  $b-\beta-\mu$  intog nämligen i atmosferen, der den hade spänstigheten b-p och en temperatur, som vi antaga vara  $\tau$ , volymen a.  $\frac{b-\beta-\mu}{b-p}$ .  $\frac{1+0,00367}{1+0,00367}$ . Men vigten af denna volym vattengas af spänstighet p och temperatur  $\tau$  är

$$\frac{1293 \cdot 0,62}{760} \cdot \frac{b-\beta-\mu}{b-p} \cdot \frac{ap}{1+0,00367 \ t}.$$

2) Jag har ej ansett nödigt att angifva aspiratorns temperatur noggrannare än på 1/2° nära och barometerhöjden på 1/2 mm. nära. Understrykning af sista siffran angifver, att den enligt vanliga grunder blifvit höjd.

ÖFVERSIGT AF K. VETENSK.-AKAD. FÖRHANDLINGAR 1887, N:o 7. 487

Med användande af nämde formel, der konstanterna sammandragas till en, 13,5362, borde då vigten P af vattengasen i den indragna luftqvantiteten vara

$$P = 13,5362 \cdot \frac{755}{768} \cdot 0,94128 \cdot 2;82 \cdot 3$$
 eller 106 mg.

Men före indragningen af luft vägde (vägningen skedde strax före försöket):

fosforsyreröret n:o 1 39,180 gr.

Efter indragningen af luft åter (vägningen skedde påföljande dag)  $^{1}$ ):

fosforsyreröret n:o 1 39,323 gr.

Följaktligen erhölls en vigtsökning af 143 mg och således ett öfverskott utöfver den beräknade af 37 mg. Af den observerade fuktighetsmängden skulle således denna gång blott cirka 74 proc. hafva varit gasformig.

Ännu större blef den observerade fuktighetsmängdens öfverskott öfver den beräknade i försöket den 26 Februari.

Efter blid och mulen väderlek den 25 Febr. (+ 6° à + 7° under dagens lopp) med hög fuktighetsgrad (öfver 80 procent) skedde starkt temperaturfall på natten, som hade till följd, att ett lätt snötäcke höljde marken om morgonen den 26, då temp. vid 8-tiden var -4°. Himlen var då strålande klar och luften stilla och särdeles genomskinlig. Det plötsliga omslaget föranledde mig att anställa ett försök.

Blott 1 genomdragning medhans från 3,40 e.m. till 5,27 e.m. Aspiratorns temp. + 17°. Barom. 768 mm. Manom. nivådifferens af 30 mm. concentr. svafvelsyra eller 4 mm. qvicksilfver. Följaktligen spänstigheten hos den indragna luften eller  $b-\beta-\mu=768-4-14,4=750$  mm. Temp. ute varierade från + 2°,9 till + 1°,7. Daggpunkt omkring — 10,3; följ. p=2,03. Svag blåst från vestsidan.

<sup>1)</sup> Jemför noten å nästa sida.

 ${\bf P}$ å grund af dessa data borde nu vigten  ${\bf P}$  af den upptagna mängden vattengas vara lika med

$$13,5362.\frac{750}{766}.0,93761.2,03$$
 eller  $25,2$  mg.

Men före indragningen af luft vägde (vägningen skedde samma dag på f. m.)

fosforsyreröret n:o 1 42,920 gr.

Efter indragningen af luft åter (vägningen kunde ej ske förr än den 1 Mars) $^{1}$ ):

fosforsyreröret n:  
o
$$1$$
 42,971 gr. (följaktl. vigtsökn. af 51 mg) » n:  
o $2$  37,375 »

Således erhölls ett öfverskott utöfver det beräknade af 25 mg. Af den observerade fuktighetsmängden skulle således denna gång blott 50 proc. varit gasformig.

Under de följande försöken den 3 och 8 Mars, som jag var i tillfälle att anställa, öfverensstämde den beräknade fuktighetsmängden ganska noga med den observerade. Den 3 Mars hade himmelen på morgonen varit mulen och luften något disig, men på f. m. blef himmeln klar med strålande solsken och för årstiden ovanligt hög temperatur (se nedan!). Ännu på e. m. fortfor denna väderlek under början af observationerna, men efterhand mulnade himmelen, dock med temligen högt gående moln och under klar sigt. En stund efter observationernas slut begynte vid ljum temperatur något regn falla ur nämda moln.

Blott 1 genomdragning gjordes från 4 e. m. till 5,45 e. m. Aspiratorns temp. + 18°. Temp. ute varierade från + 10,2 till + 9,3. Barom. 753 mm. Spänstigheten hos den indragna luften med korrektion för aspiratorns vattengas 734 mm. Daggpunkt — 1. Svag, mot aftonen aftagande blåst från norr.

<sup>1)</sup> För att se, huru mycket absorptionsrören tilltogo i vigt, då de stodo orörda och slutna (med kautschukligaturer och glasproppar), vägdes de ånyo den 3 Mars (d. v. s. efter 2:ne dagar), då fosforsyreröret n:o 1 befans hafva ökat blott 0,6 mg i vigt och fosforsyreröret n:o 2 1 mg. Ungefär samma resultat erhölls vid ett par andra dylika försök.

I öfverensstämmelse härmed borde vigten af den absorberade vattengasen utgöra 52,9 mg., och den befans i sjelfva verket (vid vägning den 4 Mars) utgöra 54 mg.

Efter några för årstiden ovanligt varma dagar, den 4, 5 och 6 Mars, hvarunder temperaturen uppgick till  $+10^{\circ}$  à  $+11^{\circ}$ , vände sig vinden den 7 Mars mot nordvest och blef hård, skarp och bitande vid några få graders temperatur. Denna luft, som kändes isig och obehaglig att inandas, ansågs lämplig att undersöka, men då undersökningen skedde, den 8 Mars, hade redan vädret lugnat och temperaturen stigit ett par grader. Himmelen var nu klar med solsken hela dagen; på eftermiddagen mulnade den något, men molnen gingo högt.

 $Tv\mathring{a}$  genomdragningar gjordes mellan 4,10 e.m. och 6,55 e.m. Aspiratorns temp. + 16,5. Temp. ute varierade från + 5,5 till + 4,6. Barom. 759 mm. Spänstigheten hos den indragna luften (med korrektion för aspiratorns vattengas) 741 mm. Daggpunkt — 7,3. Svag, aftagande blåst från vest.

I enlighet härmed borde vigten af den absorberade vattengasen vara 64,8 mg. Det befans vid vägning utgöra 64 mg.

Äfven påföljande dag, den 9 Mars, var vädret torrt, blåsigt och kallt (temp. ett par grader öfver noll) med vind från vestsidan, men på aftonen begynte svag blåst komma från nordost, himlen mulnade och ett stilla, fuktigt snöglopp inträffade med ej obetydlig (3 mm:s) nederbörd. På natten gick vinden på norr, temperaturen föll starkt, och på morgonen kl.  $^{1}/_{2}$ 8 den 10 Mars stod termometern på —  $7^{\circ}$ , marken var snöbetäckt, himmeln klar och strålande. Förhållandena voro således likartade med dem den 26 Februari och enligt min mening gynsamma för försök.

Blott 1 genomdragning medhans från 4,10 e.m. till 5,55 e.m. Aspiratorns temp. + 18,5. Temp. ute varierade från -1,5 till -2,3. Svag blåst från vestsidan rådde under observationen. Barom. 751 mm. Den i aspiratorn indragna luftens spänstighet eller  $b-\beta-\mu$  i formeln = 731 mm. Ingen utfällning af rimfrost egde rum på hygrometern, oaktadt denna öfvers. af K. Vet.-Akad. Förh. Årg. 44. N:07.

490 SOHLBERG, FLYTANDE ELLER FRUSET VATTEN I ATMOSFEREN.

längsamt hölls efter hvartannat vid  $-10^{\circ}$ ,  $-11^{\circ}$ ,  $-12^{\circ}$ ,  $-13^{\circ}$ ,5,  $-14^{\circ}$ ,3. Antages emellertid daggpunktstemperaturen uppnå detta gradtal och således p=1,468, så befinnes vigten af den absorberade vattengasen belöpa sig till

$$13,5362 \cdot \frac{731}{749,5} \cdot 0,93027 \cdot 1,468$$
 eller 18 mg.

Men i verkligheten erhölls vid vägningen (som skedde 2 dagar derefter) en vigtsökning af icke mindre än 44 mg. Af den observerade fuktighetsmängden skulle således blott cirka 41 proc. denna gång varit gasformig.

Den 13 Mars, då jag vistades på landet, 6 à 7 mil sydvest från Stockholm, rådde der en ganska låg temperatur, —  $12^{\circ}$  à —  $14^{\circ}$  på morgonsidan af natten. Temperaturen steg på dagen under måttlig nordlig vind till blott några få graders köld; på aftonen var det åter —  $14^{\circ}$ , och tidigt på morgonen den 14 Mars var det —  $19^{\circ}$ , medan träden och telegraftrådarne voro ymnigt behängda med rimfrost, som emellertid fram på dagen bortdunstade. I Stockholm, dit jag på f. m. inreste för att anställa ett försök, hade dock temperaturförhållandena allt igenom varit väsentligt högre (den 14 Mars kl. 8 f. m. — 9,4; minimum den 13 och 14 Mars —  $11^{\circ}$ ,5). Himmeln förblef klar hela dagen vid detta försök.

Två genomdragningar gjordes från 3,15 e.m. till 7,15 e.m. Aspiratorns temp.  $+18^{\circ}$ . Temp. ute varierade från -1 till -3,5. Barom. 754 mm. Den indragna luftens spänstighet eller  $b-\beta-\mu$  i formeln =735 mm. Daggpunkt -12,3. Följaktligen p eller vattengasens spänstighet i atmosferen 1,727 mm. Svag, aftagande vind från vest.

Häraf borde följa en vigtsmängd af

$$13,\!5362$$
 .  $\frac{735}{752}$  .  $0,\!93394$  .  $1,\!727$  . 2 eller 42,7 mg

absorberad vattengas. Vägningen (som skedde påföljande dag) gaf emellertid 74 mg.

Efter anställandet af dessa försök var det, som vattenqvantiteten i aspiratorn uppmättes medelst ett justeradt mätkärl (jfr sid. 485). Aspiratorn tömdes härvid, del för del, i mätkärlet, som i sin ordning tömdes i andra kärl, afdunstningsskålar, bägare och dylikt. Under arbetet härmed förlorades något vatten genom vidhäftning, spillning och afdunstning, så att, när efter gjord mätning vattnet återbringades i aspiratorn, det med användning af EKMANS gasometer befans hafva minskats med 0,29 liter eller, med andra ord, nu utgöra blott 12,48 l., hvilket tal användes i det följande.

Under försöken den 25 och 30 Mars, den 1 och 5 April erhölls intet öfverskott öfver den beräknade mängden af vattengas; det felades tvärtom några få procent, högst 3,9, deri, vare sig nu detta berodde på någon (mindre) felaktighet i bestämningen af daggpunkten, eller snarare på någon ringa otäthet hos aspiratorns ventiler1), hvarigenom luft kunde inkomma i aspiratorn, utan att genomgå torkrören. (Torkröret n:o 2 behöll under alla försöken oförändrad vigt.) Väderleksförhållandena under dessa försök erbjödo egentligen icke något anmärkningsvärdt. Det rådde merendels mulen och lugn, men en dag klar och blåsig, vårlig väderlek med en temperatur af några få grader öfver noll. Den 25 Mars var vädret på morgonen mulet med dunkel luft, klart och vackert med solsken på dagen, mulet och dimmigt på aftonen. Den 30 Mars var det mulet under observationerna. Den I April jemn molnslöja öfver himmelen och luften något disig. Stundom svagt solsken. Den 5 April klar, vårlig väderlek med stark, något kylig blåst. Daggpunkten vid de 2 senare försöken var omkring — 5°, vid de 2 förra något under 0°.

Vid försöket den 14 April visade sig emellertid åter ett öfverskott. Dagarne den 10 och 11 April (påskdagarne) samt den 12 hade varit utomordentligt vackra med + 15° och mer i skuggan. Den 13 på morgonen började, dock mindre i Stockholm än i trakterna norr och vester derom, ett lätt yrväder

<sup>1)</sup> Senare för ändamålet särskildt anstälda försök visade, att aspiratorns ventiler, då de skulle vara stängda, i en något vexlande grad genomsläpte luft utifrån. Det behöfver ej påpekas, att denna omständighet ger ökad betydelse åt de här ifrågavarande differenserna.

med vind från nordsidan, men snön försvann, innan den hunnit röra vid marken, emedan temperatuten var något öfver 0°. På e. m. var mulen väderlek. *Den 14 April* var öfverhufvud klart, men då och då, dock ej vid försöket, kommo moln med en åter snart öfvergående snöblåst.

 $Tv\mathring{a}$  genomdragningar gjordes från 4,12 e. m. till 5,57 e. m. Aspiratorns temp. + 18,5. Temp. ute varierade från + 1,7 till + 1,3. Barom. 756 mm. Spänstigheten hos den uppmätta luften 737 mm. Daggpunkt vid —  $12^3/_4$ °. Svag, aftagande blåst från nordost.

Den indragna vattengasens vigt borde då blifva

$$13, 2288 \cdot \frac{737}{754} \cdot 0, 93027 \cdot 1, 665 \cdot 2 \text{ eller 40 mg},$$

men befans vid vägning (påföljande dag) vara 54 mg.

Man vill måhända mot ofvanstående försök anföra, att REGNAULTS kondensationshygrometer, såsom Crova på senare åren sökt visa, ofta ger felaktiga resultat i ogynsamma fall, såsom t. ex. då blåst råder vid försöken och daggpunkten är särdeles lågt belägen på temperaturskalan. CROVA framhåller, att man i detta fall icke kan antaga, att luftlagren, som successive omgifva den mer och mer sig afkylande hygrometern, hinna under den korta beröringen antaga hygrometerns låga temperatur. Man måste tvärtom anse, att luftlagrens temperatur beständigt förblifver något högre och att i följd häraf, när daggen eller rimfrosten faller ut, denna kommer från ett luftlager, som har något högre temperatur, än hygrometerns termometer angifver. Genom att konstruera en hygrometer med kondensation icke på utsidan, utan på insidan af ett utomkring afkyldt rum, dit genom ett metallrör den luft som skall undersökas utifrån ledes, visar CROVA, att man med denna »condensation intérieure», då luftlagren vid undersökningen tvingas hålla sig i stillhet, beständigt får daggpunkten att ligga högre på temperaturskalan, än hvad förhållandet är, då man samtidigt använder den REG-NAULT'ska hygrometern med »condensation exterieure», samt att skilnaden i ogynsamma fall kan uppgå till 2°, 3° à 4° eller mer.

Detta må nu ega sin riktighet, men anmärkas bör, att CROVA vid dessa försök alldeles försummat att i ett samtidigt anlitande af den kemiska metoden söka ett sannolikt i de flesta fall afgörande utslag mellan sin egen och den REGNAULT'ska hvgrometerns angifvelser, hvilket väl hade varit af behof, isynnerhet då differenserna blefvo så stora som uppgifvits. Deremot angifva å ena sidan de ringa skilnaderna i de resultat, som jag med den kemiska och med kondensationsmetoden erhöll i de icke exceptionela fallen den 3, 8, 25 och 30 Mars samt den 1 och 5 April, att mina bestämningar af daggpunkten med hjelp af den REGNAULT'ska hygrometern ej i något af dessa fall torde varit felaktiga på så mycket som en hel grad. Men å andra sidan äre differenserna mellan den observerade och den beräknade fuktighetsmängden i de öfriga fallen för stora, för att de skulle kunna ur de af CROVA anmärkta felaktigheterna hos den REG-NAULT'ska hygrometern förklaras. De förutsätta nämligen, såsom man lätt kan uträkna, att de möjliga origtigheterna i daggpunktsbestämningarna skulle uppgått till, 6°,7 den 14 Mars, 8°,7 den 26 Februari och 10°,9 den 10 Mars. Dessa differenser, för att icke tala om de väsentligen mindre, som visade sig den 16 Februari och 14 April, äro allt för stora för att icke nödga till antagandet, att äfven vid klar himmel flytande eller fruset vatten kan finnas i atmosferen.

Emellertid kan man för afgörandet af hithörande frågor ej vara nog försigtig vid användningen af kondensationshygrometern, så att dess angifvelser, oafsedt den vana och påpasslighet, vid observationen som de erfordra, måtte kunna anses fredade för inkast. Det synes mig dock, i afseende härpå, icke vara tillrådligt att, såsom CROVA, hafva hygrometern inom hus och genom en mer eller mindre lång metallrörsledning utifrån indraga i instrumentet den luft som skall undersökas, dels på grund af det skäl, att metallrörets inre i mer eller mindre dold form kan qvarhålla vatten, som stannar från det ena försöket till det andra, dels och framför allt derför att det fluida eller frusna vatten, som atmosferen vid lägre temperatur tilläfventyrs kan

innehålla, vid indragningen i ett rum af högre temperatur tvifvelsutan lätt förgasas och derigenom ökar halten af den gasformiga fuktighet, som man ville uppmäta. Utfällningen i fria luften måste säkerligen gifva ett mera omedelbart och derför mot felkällor bättre skyddadt resultat, om man blott kunde hålla luftlagren utomkring hygrometern i relativ stillhet, något som kanske lämpligen torde kunna ske genom att innesluta hygrometern jemte tillhörande svarta skärm m. m. i en lagom rymlig och gles bur af metalltråd, som på en af sina sidor lemnade tillfälle till observation.

Deremot skulle en apparat af likartad inrättning som CROVAS hygrometer vara särdeles egnad att på ett fullt konsequent sätt gifva ett nytt och för kontrollen välbehöfligt bevis på närvaron, åtminstone vid vissa tillfällen, af flytande eller fruset vatten i klar luft. Om nämligen sådant finnes der och man leder luften utifrån genom ett tillräckligt långt metallrör, som man gör sig särskild omsorg att vederbörligen uppvärma, in i CROVAS hygrometer för »condensation intèrieure» eller annan för ändamålet lämplig apparat, så måste man i en der iakttagen stegring af daggpunkten återfinna den fuktighetsmängd, som undgick hygrometerobservationen i fria luften, men visade sig vid vägningen af de kemiska absorptionsrören.

Öfversigt af Kongl. Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar 1887. N:o 7. Stockholm.

## Om skalets bildning hos Sepia officinalis L. Af A. Appellöf.

[Meddeladt den 14 September 1887 genom S. Lovén.]

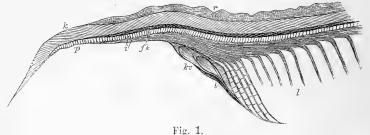
Hos Sepia-skalet, som till formen alltid är mer eller mindre aflångt, urskiljer man följande delar. Dess ryggsida utgöres af en tunn skifva — ryggskifvan — på hvars öfre yta man ser små rundade upphöjningar; på skifvans kanter saknas dock rundtomkring hela skalet dessa upphöjningar. I bakre delen är skifvan försedd med en bakåt riktad spets — rostrum. Å större delen af skifvans undre sida är en spongiös kalkmassa aflagrad. Denna massas bakre hälft begränsas på sidorna och baktill af en upphöjd list, som jag kallar skallisten (fig. 1 kv, b). Utanför skallisten och den spongiösa massan utskjuter ryggskifvan i form af en tunn kant, betydligt bredare i bakre än i främre delen af skalet.

Den nämda ryggskifvan består, såsom redan vid svag förstoring blir tydligt, af tre öfver hvarandra liggande, i sitt färdigbildade tillstånd väl begränsade afdelningar. Den öfversta af dessa kallar jag ryggplattan (figg. 1, 2, r), den mellersta midtplattan (figg. 1, 2, k, fk) och den närmast den spongiösa massan belägna  $inre\ plattan$  (fig. 1 p, i, fig. 2 i). I skalets närmast framför rostrum belägna, d. v. s. äldre delar har jag dock icke lyckats särskilja dessa tre afdelningar. Nedanstående fig. 1 framställer ett tvärsnitt genom ena skalhalfvan; dock sträcker sig snittet icke in till midtlinien.

Ryggplattan (figg. 1,2r) är bildad af vågformigt lagrade, starkt förkalkade kitinlameller. Genom denna vågformiga lagring upp-

komma de ofvannämda tuberklerna å skalets ryggsida. Äfven dessa äro således starkt förkalkade. I skalets äldre delar finnas dock, isynnerhet hos större skal, i fördjupningarne mellan tuberklerna mäktiga lager af oförkalkadt kitin, hvilka såsom förkalkade fortsättas i tuberklerna. Rostrum, som är beläget något innanför bakre kanten, är att betrakta såsom en uppstående del af ryggplattan, liksom tuberklerna. Det är i likhet med dessa bildadt af lameller, som utgöra en direkt fortsättning af ryggplattans och äro starkt förkalkade.

Som bekant ligger skalet inneslutet i en på djurets ryggsida befintlig, af manteln bildad hålighet. Den öfre väggen af denna hålighet är naturligtvis matrix för ryggplattan. De afsöndrande cellerna äro till formen i allmänhet korta och breda.



Skematiskt tvärsnitt genom en del af ena skalhalfvan; r, ryggplattan; k midtplattan; p, i inre plattan; fk förkalkad del af midtplattan; kv skallisten, b dess kalköfverdrag; l väggskikt i den spongiösa massan (blott deras öfre delar); de längst åt venster belägna väggskikten äro utsatta i hela sin utsträckning.

Såsom i början nämdes finnes å skalets ryggsida (och således tillhörande ryggplattan) en randzon, som är fri från kalktuberkler och består af endast oförkalkadt kitin; å denna kalkfria randzon fäster sig större delen af den muskelmassa, som bildar den egentliga mantelsäcken. Detta muskelfäste sträcker sig ej rundtomkring skalet, utan lemnar dess ändar jemte en del af sidorna fria. Den starka föreningen mellan musklerna och plattan åstadkommes antagligen derigenom, att de under musklerna belägna cellernas öfre ändar direkt öfvergå i kitin; de äro nemligen så fast förenade med kitinet, att de sönderrifvas, om man försöker lossa dem. Genom färgning med hämatoxylin eller pikrokarmin kan man också pavisa, att från dessa celler bil-

das kitinlager, som lägga sig omedelbart intill den underliggande midtplattan. Dessa lager äro dock ytterst tunna. Den tuberkulösa delen af ryggplattan är deremot ej fastsittande vid matrix.

Den närmast under ryggplattan befintliga midtplattan (figg. 1, 2 k, fk) tillväxer, såsom synes af lagrens riktning, hufvudsakligen från undre sidan. — Vid en tvärslipning genom skalet visar sig, att midtplattan är i skalets midt och ett stycke på sidorna derom fullständigt förkalkad; längre utåt skalets kanter uppträder förkalkning endast i en del af plattan nemligen å dess undre sida; här ser man nemligen en från den öfriga delen af densamma skarpt markerad, förkalkad zon (fig. 1 fk). Förkalkningen i lagren inträder temligen långt efter sedan de afsatts, så att skalet alltid, såsom förut nämdes, omgifves af en fullständigt oförkalkad kitinrand, som, till största delen bildas af midtplattan och blott till ringa del af tunna lager tillhörande ryggplattan.

De celler, som afsöndra midtplattan och sålunda äro belägna under denna oförkalkade kitinrand, äro långa, smala cylinderceller, hvilka med sin nedre, trådlikt afsmalnande del sammanhänga med den mellan dem uppskjutande bindväfven. Cellagrets öfre del visar ett egendomligt utseende. De öfre delarna af cellerna äro nemligen vid en bestämd höjd mer eller mindre (olika i olika delar af skalet) starkt hopdragna. Omedelbart nedanför hopdragningspunkten ligga cellerna tätt intill hvarandra, men mellan de ofvanför belägna, hopdragna delarne uppstå naturligtvis tomrum. Antagligen börjar cellen just vid hopdragningspunkten att kitiniseras. Kitinlagren bildas nu på det sätt, att spetsarne, som upptill åter äro utbredda, sammanflyta med hvarandra. Dessa celler visa sålunda på tydligaste sätt, huru kitin kan bildas genom cellspetsens direkta förvandling till sådant.

Utom kitinogena celler af det nyssnämda utseendet har jag under midtplattan funnit sådana, som i sin öfre hälft äro knäböjda och derigenom erhålla ett egendomligt utseende. Sådana finnas innanför (d. v. s. i riktning mot skalets midtlinie) de nyssnämnda vid fästet för de två stora trattmusklerna (musculi depressores infundibuli), dock blott vid en del af detta fäste.

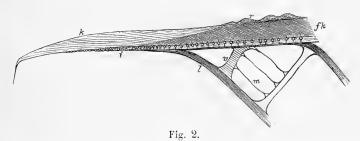
Vid ett snitt genom kanten af skalet ser man, att midtplattans understa lager fortsättas i den inre plattans (fig. 1 p, i, fig. 2 i), som börjar ett stycke innanför midtplattans yttre kant. I den närmast intill midtplattan belägna delen är kitinet förkalkadt i form af pelare, stående vinkelrätt mot midtplattan (fig. 1 p). Att kitinet verkligen afsöndras i en sammanhängande massa och ej i form af fristående pelare, synes dock tydligt å de ställen, der pelarne äro under bildning, d. v. s. der inre plattan tager sin början; mellan och under deras nedre ändar ligger nemligen sammanhängande kitin. Ett tvärsnitt af skalet visar, att pelarne mot skalets midt blifva mera otydliga, och att den inre plattan der aftager i tjocklek. Mellan pelarnes öfre ändar uppträda här, såsom äfven RIEFSTAHL framhållit,1) små runda kalkkroppar; efter urkalkning kvarstår en kitinkula, till formen fullkomligt motsvarande de förkalkade kropparne. Dylika kitinkulor har jag i skalets främre ända, der nybildningen af dessa försiggår, funnit fastsittande vid de underliggande cellernas spetsar. I den bakom rostrum belägna skalkanten synas inga pelare utan blott lagradt kitin. Under de färdigbildade pelarne uppträder förkalkadt kitin med tydlig lagring (fig. 1 i); mot skalets midt aftaga dessa lager i tjocklek och kunna slutligen ej längre urskiljas. Dylika lager bildas sålunda ej i skalspetsen och angränsande delar af skalkanten, hvarest starkaste tillväxten försiggår, utan endast der tillväxten är långsam.

De celler, som afsöndra inre plattan, äro i allmänhet icke af någon särskilt anmärkningsvärd beskaffenhet. Blott vid en del af fästet för trattmusklerna uppträda så att säga förkrympta celler; både cell och cellkärna äro i hög grad reducerade och någon tydlig cellkontur har jag ej kunnat iakttaga.

Den spongiösa massan består af intill hvarandra liggande lager och intager såsom i början nämdes större delen af skalets undre sida. Dess undre yta visar i sin bakre hälft transversella, bågböjda och parallelt gående linier; dessa utmärka redan färdig-

RIEFSTAHL, Die Sepienschale u. ihre Beziehungen zu den Belemniten. Palæontographica, Bd. 32.

bildade lager; der linierna upphöra, har aflagringen sin största bredd och tjocklek; den framför liggande delen af undre ytan saknar linier och är det senast bildade lagret, som man här ser i hela dess utsträckning; när detta i sin tur blifvit öfverlagradt af ett annat, synes endast undre kanten af det förra såsom en ny linie på den spongiösa massans undre sida. För att närmare förklara bygnaden hos denna del af skalet får jag hänvisa till nedanstående längdsnitt (fig. 2) genom skalets främre del. Figuren skematisk. Från inre plattan (i) utgår här i spetsig vinkel mot denna en af tätt liggande kitinlameller bestående aflagring (l). Ett stycke bakom denna synes en annan af samma beskaffenhet som den förstnämda. I mellanrummet mellan dessa ser man på vissa afstånd från hvarandra ett slags pelare (v), gående



Skematiskt längdsnitt genom skalspetsen; r ryggplattan; k midtplattans oförkalkade, fk dess förkalkade del; i inre plattan; v pelare m membraner i hålskiktet.

mellan båda lamellgrupperna och stälda vinkelrätt mot dessa. Om dessa pelares utseende får man en riktig föreställning först om de betraktas från ytan; de visa sig då vara från sidan hoptryckta, mycket långsträckta, ej raka utan slingrande och förtjena namn af väggar snarare än af pelare. Mellan pelarne sträcka sig i parallel riktning med lamellgrupperna, äfvenledes på vissa afstånd från hvarandra, tunna membraner (m), som vid ett vertikalsnitt alltså hafva utseende af smala trådar. Mellan dessa membraner äro stora håligheter, och det är härpå hufvudsakligen den porösa beskaffenheten af den spongiösa massan beror. Den spongiösa massan består således af lamellgrupper, aflagrade den ene framför den andre men skilda genom mellanrum, i hvilka

finnas vertikalt stälda väggar och mellan dessa parallelt gående membraner. Afståndet mellan tvenne lamellgrupper är störst i den närmast ryggskifvan belägna delen; mot den spongiösa massans nedre del närma de sig allt mera och lägga sig slutligen intill hvarandra.1) Hvarje lamellgrupp vill jag här kalla väggskikt, mellanrummen mellan dessa hålskikt och båda delarne tillsammans betraktade såsom ett helt benämner jag den spongiösa massans hufvudskikt. Bildningen af ett hufvudskikt börjar således med ett hålskikt och afslutas med ett väggskikt.

Att de särskilda lamellerna i väggskikten utgöra en direkt fortsättning af den inre plattans, är lätt att påvisa på de ställen, der dessa äre under bildning, i det man nemligen ser, huru den sist bildade lamellen i inre plattan utan afbrott öfvergår i väggskiktets senast bildade lamell. Nagot mera komplicerad är deremot hålskiktens bildning; för att förstå denna måste man betrakta ett nybildadt hufvudskikt.

Ett sådant visar först och främst pelarne fullt färdiga, men i stället för de mellan dessa utspända membranerna och håligheterna mellan dessa en sammanhängande och lagrad kitinmassa.

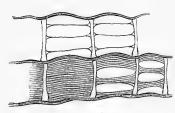


Fig. 3.

en del af det näst föregående färdigbildade. Det undre är det nybildade hufvud- visa sig i lagrens längdriktning skiktet, som visar dels sammanhängande lager, dels sådana, i hvilka sprickor upp- sprickor i desamma — såvidt jag stått. Figuren skematisk.

Lagren i denna utgå liksom väggskiktens från inre plattan. I denna sammanhängande kitinaflagring urskiljer man efter färgning med hämatoxylin mörkare och ljusare lager, de senare tjockare än de förra. Vid ett nå-Stycke af ett nybildadt hufvudskikt jemte got mera framskridet stadium kunnat finna alltid i de tjocka

lagren -- och dessa senare blifva liksom sönderrifna. Antagligen sker på vissa ställen en sammandragning af lagren (möjligen beroende på inträdande förkalkning) och till följd deraf slitas de isär. Allt flere sprickor uppstå, den ene ofvanför den andre,

<sup>1)</sup> I figuren äro blott lamellernas öfre delar utsatta.

och de mellan dessa liggande lagren sammandraga sig allt mera. Slutligen uppstå de ofvannämda membranerna, som salunda utgöras af de ursprungliga, nu förtunnade lagren; deras antal variera (3—6 eller flere). Då pelarne lemnats fullkomligt oberörda af sprickorna, synas membranerna liksom fästade vid dem.

Betraktar man ett hålskikt under bildning, d. v. s. då till-hörande väggskikt i hufvudskiktet ännu ej är påbörjadt, är det lätt att iakttaga, att de lager, hvaraf pelarne äro bildade, fortsättas i de mellan dessa belägna lagren. Betraktar man det underliggande epitelet från ytan, synas i detsamma figurer, som till formen fullkomligt motsvara pelarne, sedda från ytan. Dessa ställen i epitelet äro betydligt ljusare än de öfriga och cellerna äro kortare; från de här belägna cellerna afsöndras pelarne.

Återstår att nämna några ord om bygnaden af den s. k. skallisten (fig. 1 kv, b), hvilken såsom i början nämdes i skalets bakre hälft såsom en låg vall omger den spongiösa massan. Denna skallist består af tydligt lagrade, förkalkade kitinlameller. RIEFSTAHL har fullkomligt riktigt angifvit, att dessa lameller utgöra en direkt fortsättning af inre plattans.1) Dessa lameller fortsättas äfven öfver den spongiösa massan, men blifva mot dess midtlinie mycket tunna. Det mest karaktäristiska för skallisten är, att dess lameller vid inträdande förkalkning komma att afdelas i bestämda grupper, mellan hvilka gränsen är skarp. Å större delen af listens undre sida synes ingen lagring, och lamellerna äro här mera homogent förkalkade; skallisten synes derför här vara försedd med ett tunt kalköfverdrag (fig. 1 b). En sådan förkalkning eger rum äfven i de närmast intill skallisten å den spongiösa massan befintliga delarne af lamellerna, och skallistens kalköfverdrag fortsättes sålunda öfver en del af den spongiösa massan. — Fastän salunda denna sistnämdas en gång färdigbildade skikt ej vidare tillväxa, ökas dock massan något derigenom, att en aflagring af kitin, om också ytterligt ringa, försiggår å massans undre yta. De kitinogena cellerna härstädes hafva mycket otyd-

<sup>1)</sup> L. c. sid. 209.

liga konturer och luckor finnas i cellagret; det hela gör snarare intryck af bindväf än af epitel.

Såsom en sammanfattning af de resultat, till hvilka jag vid mina undersökningar kommit, får jag anföra:

- 1) Skalets äldsta del ligger omedelbart framför rostrum och härifrån tillväxer skalet starkast framåt, långsammare åt sidorna och ytterst långsamt bakåt.
- 2) Den spongiösa massans porösa beskaffenhet är af sekundär natur och uppstår derigenom, att de från början sammanhängande lagren på vissa ställen sammandraga sig; härigenom uppstå stora sprickor i lagren.
- 3) Skalet är bildadt af lager. Hvart och ett af lagren sträcker sig öfver hela skalet. Skalets form och bygnaden af dess särskilda delar betingas derutaf, att lagren hafva olika mäktighet och förkalkning i skilda delar af skalet.
- 4) Skalet tillväxer genom apposition, ej genom intussusception. Sedan ett lager en gång bildats och öfverlagrats af ett annat, kan det ej vidare tillväxa. Dock synes en förkalkning kunna inträda temligen länge efter dess färdigbildande.

RIEFSTAHL, som ej kom sättet för den spongiösa massans bildning på spåren, tog intussusceptionsteorien till hjelp för att förklara skalets tillväxt. Såsom stöd för denna teori anför han bl. a.,¹) att sekretionsteorin icke kan förklara det förhållandet, att afståndet mellan yngsta lamellen i senast bildade väggskikt och yttersta kitinkanten alltid är relativt lika. Detta finner dock just genom denna teori sin naturliga förklaring: hvarje nytt lager i midtplattan ökar ju också med ett nytt lager inre plattan och väggskiktet, och sålunda måste alltid det relativa afståndet bibehållas.

Vid utarbetandet af den detaljerade uppsats öfver detta ämne, som jag hoppas snart kunna offentliggöra, har jag för afsigt att egna min uppmärksamhet äfven åt de former bland Cephalopoderna, hvilkas skal äro försedda med egentliga kamrar, för att försöka klargöra förhållandet mellan dessa skal och Sepia-skalet.

<sup>1)</sup> L. c. sid. 212.

#### Skänker till Vetenskaps-Akademiens Bibliothek.

(Forts. från sid. 470.)

Newcastle-upon-Tyne. Northumberland, Durham and Newcastle-upon-Tyne natural history society.

Natural history transactions. Vol. 9: P. 1. 1887. 8:o.

New Haven. Astronomical observatory of Yale college.

Transactions. Vol. 1: P. 1. 1887. 4:o.

Paris. Comité international des poids & mesures.

Procès-verbaux des séances. 1886. 8:0.

Académie des sciences.

CAUCHY, A. Oeuvres complètes publiées sous la direction scientifique de l'académie des sciences. Sér. 2. T. 6. 1887. 4:0.

Société géologique de France.

Mémoires. (3) T. 4: 3. 1887. 4:o.

Bulletin. (3) T. 14(1886): N:o 8; 15(1887): 4-5. 8:o.

Philadelphia. American entomological society.

Transactions. Vol. 12(1885): N:02-4; 13(1886): 1-4.

Wagner free institute.

Transactions. Vol. 1. 1887. 8:o.

Roma. R. Comitato geologico d'Italia.

Bollettino. Vol. 17(1886). 8:o.

Saint John. Natural history society of New Brunswick.

Bulletin. N:o 6. 1887. 8:o.

Salem. Essex institute.

Bulletin. Vol. 18(1886): N:o 1-12. 8:o.

San Francisco. California academy of sciences.

Bulletin. Vol. 2: N:o 5-6. 1886. 8:o. S:t Petersburg., Comité géologique.

Mémoires. Vol. 4: N:o 1. 1887. 4:o.

Bulletins. T. 5(1886): N:o 9-11; 6(1887): 1-7.

Bibliothèque géologique de la Russie. 1886. 8:0.

- Physikalisches Centralobservatorium.

Repertorium für Meteorologie. Suppl.-Bd. 2-4. 1887. 4:o.

Societas entomologica Rossica.

Horæ. T. 20(1886). 8:o.

Tokio. Seismological society of Japan.

Transactions. Vol. 10 (1887). 8:o.

- College of science, Imperial university, Japan.

Journal. Vol. 1: P. 1-3. 1886—1887. 4:0.

Washington. Bureau of ethnology.

Annual report. 4(1882/83). st. 8:o.

— Smithsonian institution.

Miscellaneous cellections. Vol. 28-30. 1887. 8:0.

Annual report 1884/85. 8:o.

- Signal service.

Report. Year 1885: P. 1-2. 8:0.

— U. S. Geological survey.

Monographs. 10: MARSH, O. C., Dinocerata. 1886. 4:o.

Wien. Zoologisch-Botanische Gesellschaft.

Verhandlungen. Bd. 37(1887): Quart. 1-2. 8:o.

Würzburg. Physikalisch-Medicinische Gesellschaft.

Verhandlungen. Neue Folge. Bd. 20. 1887. 8:o.

- Medicinische Fakultät der Universität.

Festschrift zur Feier des 70:n Geburtstages des Prof. A. v. Kölli-Ker. 1887. 4:o.

Zürich. Naturforschende Gesellschaft.

Vierteljahrsschrift. Jahrg. 31 (1886): H. 3-4. 8:0.

Hr Professor G. Lindström.

JONES, R. Notes on silurian Ostracoda from Gotland. Sthm. 1887. 8:0. Utgifvare och författare.

TRYBOM, F. Meddelanden om Förenta Staternas och Canadas fiskerier. 1—2. Göteb. & Sthm. 8:0.

Westerlund, C. A. Fauna der in der paläarctischen Region lebenden Binnenconchylien. 3. Lund 1887. 8:o.

ÄHRLING, E. Om KARL V. LINNÉ. Sthm 1885. 8:0.

### ÖEVERSIGT

AF

## KONGL. VETENSKAPS-AKADEMIENS FÖRHANDLINGAR.

Årg. 44.

1887.

Nº 8.

#### Onsdagen den 12 Oktober.

#### INNEHÅLL:

Öfversigt af sammankomstens förhandlingar	sid.	505.
NILSON och PETTERSSON, Om aluminiumchloridens ångtäthet och grund-		
ämnenas atomvärde inom aluminiumgruppen	3).	507.
WIDMAN, Om propylgruppen i kumminalkohol	))	515.
Andree, lakttagelser öffer luftelektriciteten under solförmörkelsen d.		
19 Augusti 1887	))	529.
HAIJ, Om den af J. B. v. BORCK beskrifna Barbitistes glabricauda CHARP.		
jemte ett bidrag till kännedomen om B. punctatissima Bosc	))	533.
LAGERHEIM, Kritische Bemerkungen zu einigen in den letzten Jahren		
beschriebenen Arten und Varietäten von Desmidiaccen		535
Skänker till Akademiens bibliotek sidd. 506, 532.	542.	543

Hr EDLUND föredrog en af Öfveringeniören S. A. Andrée inlemnad uppsats om luftelektricitetens förhållande under solförmörkelsen den 19 sistlidne Augusti\*.

Hr Gyldén förevisade några stjernfotografier, tagna på Akademiens observatorium, samt meddelade resultaten af försök att utröna lämpligheten af att i vårt klimat använda den fotografiska observationsmetoden.

Hr WITTROCK redogjorde för innehållet af följande två af studeranden G. LAGERHEIM författade och inlemnade uppsatser: 1:0) »Kritische Bemerkungen zu einigen in den letzten Jahren beschriebenen Arten und Varietäten von Desmidiaceen»\*; 2:0) »Ueber Desdimidiaceen aus Bengalen, nebst Bemerkungen über die geographische Verbreitung der Desmidiaceen in Asien» (se Bihang till K. Vet.-Akad. Handl.).

Hr SMITT förevisade och förklarade en af Mr J. R. ROYLE till Riksmuseum förärad betydlig samling etnografiska föremål från Ostindien.

Hr NILSON meddelade en af honom sjelf och Professor OTTO PETTERSSON författad uppsats om aluminiumchloridens ångtäthet och grundämnenas atomvärde inom aluminiumgruppen, i hvilken uppsats lemnas experimentelt bevis för aluminiumatomens trevärdighet\*.

Sekreteraren öfverlemnade följande inkomna uppsatser: 1:0) »Om propylgruppen i kumminalkohol», af Professor O. Widman\*; 2:0) »Om den af J. B. v. Borck beskrifna Barbitistes glabricauda Charp. jemte ett bidrag till kännedomen af B. punctatissima Bosc.», af Docenten B. Haij\*.

Följande skänker anmäldes

#### Till Vetenskaps-Akademiens Bibliothek.

Stockholm. K. Ecklesiastik-Departementet.

Nordenskiöld, A. E. Vega-expeditionens vetenskapliga iakttagelser. Bd 4—5. Sthm 1887. 8:o.

Congrès astrophotographique international, tenu à Paris, pour le levé de la carte du ciel. Paris 1887. 4:0.

— Geologiska Föreningen.

Commission für die geologische Landesuntersuchung von Elsass-Lothringen:

Mittheilungen. Bd. 1: H. 2. 1887. 8:o.

Abhandlungen zur geologischen Specialkarte von Elsass-Lothringen. Bd. 1: Ergänzungsheft; 3: 2; 4: 3. 1887. 8:o.

Geologische Specialkarte des westl. Deutsch-Lothringen, <sup>1</sup>/<sub>80000</sub>. Nebst Erläuterungen. 1887. Fol. & 8:o.

Geologische Übersichtskarte des Grossherzogthums Luxemburg, <sup>1</sup>/<sub>80000</sub>. Südl. Hälfte. Nebst Erläuterungen. 1887. Fol. & 8:0.

Commission des travaux géologiques du Portugal:

Recueil d'études paléontologiques sur la faune crétacique du Portugal. Vol. 2: DE LORIOL, P. Description des Échinides. Fasc. 1. 1887. 4:o.

Upsala. K. Vetenskaps-Societeten.
Nova acta. (3) Vol. 13: F. 2. 1887. 4:o.

Kristiania. Den Norske Gradmaalingskommission.

Geodätische Arbeiten. H. 5. 1887. 4:0.

Vandstandsobservationer. H. 4. 1887. 4:o.

- K. Norske Frederiks Universitet.

Universitets-Bibliothekets Aarbog. 1886. 8:0.

(Forts. å sid. 532.)

Öfversigt af Kongl. Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar 1887. N:o 8. Stockholm.

Om aluminiumchloridens ångtäthet och grundämnenas atomvärde inom aluminiumgruppen.

Af L. F. Nilson och Otto Pettersson.

[Meddeladt den 12 Oktober 1887.]

Den omisskännliga analogi, som i kemiskt hänseende blifvit uppvisad mellan ferri- och aluminiumoxid, i förening med den afgjorda isomorfi, som deras föreningar förete och som knappast har sitt motstycke på annat område af den oorganiska kemin, fann i den nyare kemiska teorin redan från början sitt uttryck i ett analogt beteckningssätt för de båda elementens motsvarande föreningar. På ett afgörande sätt syntes denna åsigt för tretio år tillbaka blifva bekräftad genom experimentela undersökningar af Deville och Troost<sup>1</sup>). Med användning af Dumas' metod bestämde de nämligen ångtätheten för

aluminiumchlorid = 9.35 vid  $350^{\circ}$  och  $440^{\circ}$  aluminiumbromid = 18.62 vid  $440^{\circ}$  aluminiumjodid = 27.00 vid  $440^{\circ}$ ,

tal, som visa den påtagligaste öfverensstämmelse med molekylarformlerna  $\mathrm{Al_2X_6}$ , i det deras teoretiskt beräknade ångtäthet fordrar följande värden:

$$Al_2Cl_6 = 9,20^2$$
  
 $Al_2Br_6 = 18,40$   
 $Al_2I_6 = 28,10$ .

<sup>1)</sup> Compt. rend. 45, 821 (1857); Ann. de chim. et de phys. [3] 58, 257 (1860).

<sup>2)</sup> I detta meddelande använda vi alltid Meyer-Seubert's tal för elementens atomvigter.

508 NILSON & PETTERSSON, ALUMINIUMCHLORIDENS ÂNGTÄTHET.

DEVILLE och TROOST arbetade visserligen icke vid högre temperaturgrader än qvicksilfrets och svaflets kokpunkt<sup>1</sup>), men den förträffliga öfverensstämmelse mellan de funna och beräknade värdena för alla de anförda halogenföreningarne af aluminium, som deras undersökning hade att uppvisa, förde med nödvändighet till det antagande, att desamma verkligen innehöllo två atomer metall i molekylen.

De af Cahours²) först framställda och senare af Buckton och Odling³) närmare studerade ethyl- och methylföreningarne af aluminium gåfvo väl de båda engelska kemisterna värden för deras ångtäthet, som snarare kunde anses tala för de enklare formlerna  $Al(C_2H_5)_3$  och  $Al(CH_3)_3$  än för de fördubblade, i det följande tal erhöllos:

aluminiumethyl = 4,5 vid 234° (kokpunkt 194°)

aluminiummethyl = 2.8 vid  $220^{\circ}$ , 4.1-3.9 vid  $160^{\circ}$  och 4.4 vid

130° (kokpunkt 130°),

under det den teoretiska ångtätheten beräknas för

$$Al(C_2H_5)_3 = 3.93;$$
  $Al_2(C_2H_5)_6 = 7.86$   
 $Al(CH_3)_3 = 2.49;$   $Al_2(CH_3)_6 = 4.97.$ 

Men å andra sidan stodo de af DEVILLE och TROOST med chlor-, brom- och jodaluminium vunna resultaten i den fullaste öfverensstämmelse med de uppgifter om ferrichloridångans täthet, som härröra såväl från de båda franska kemisterna sjelfva<sup>4</sup>) som ock senare från V. MEYER<sup>5</sup>) och enligt hvilka en molekyl af denna förening måste uttryckas genom formeln: Fe<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>. Man hade nämligen funnit:

DEVILLE och Troost 11,39 vid  $440^\circ$ V. Meyer 11,14 vid  $440^\circ$ , 11,01 vid  $619^\circ$ och det för Fe<sub>3</sub>Cl<sub>6</sub> beräknade värdet är =11,19.

<sup>1)</sup> V. Meyer uppgifver väl, att de också funnit samma ångtäthet vid 1040° (Berl. Ber. XII, 613 för år 1879), men vi hafva förgäfves bemödat oss om att i literaturen återfinna den källa, ur hvilken han hemtat denna uppgift.

<sup>2)</sup> Ann. de chim. et de phys. [3] 58, 22 (1860).

<sup>3)</sup> Roy. soc. proceed. 14, 19 (1865); Liebigs Ann. Suppl. IV, 119 (1865).

<sup>4)</sup> Ann. de chim. et de phys. [3] 58, 283 (1860).

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup>) Berl. Ber. XII, 1199 (1879).

I följd häraf gjorde sig den åsigten bland kemisterna allmänt gällande att äfven aluminiumchloridens molekyl egde en likartad konstitution. Aluminium mäste derför betraktas sasom fyrvärdigt, men uppträdde i sina föreningar endast och allenast sexvärdigt med två kombinerade atomer.

Från en annan synpunkt måste man åter draga riktigheten af detta åskådningssätt rörande det intima sambandet mellan aluminium och jern i tvifvelsmål. Den förra metallen intager nämligen inom elementens periodiska system sin bestämda plats såsom första ledet bland de treatomiga grundämnena inom aluminiumgruppen: Al, Ga och In. Att indiumchloridens formel är InCl<sub>3</sub>, derom är väl, efter V. Meyer's 1) ångtäthetsbestämning derå, ingen fråga mer. Och enligt Dumas' metod bekom Lecoq de Boisbaudran 2) för galliumchloridens spec. vigt i gasform visserligen värden, som nära nog öfverensstämde med formeln Ga<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>, men Friedel 3) erhöll, då han arbetade med V. Meyer's apparat enligt luftundanträngningsförfarandet, vid samma värmegrader som Lecoq de Boisbaudran, vida lägre resultat, som bättre syntes harmoniera med den halfverade formeln.

under det tätheten beräknas för  $Ga_2Cl_6 = 12,2$ ,  $GaCl_3 = 6,1$ .

Den åsigten är emellertid allmän, att icke blott aluminiumchloriden utan ock den högsta chlorbindningsgraden af gallium likasom af jernet innehåller två atomer metall i molekylen. Att man vid högre temperaturer finner lägre värden än de beräknade, det är man böjd att tyda derhän, att molekylen då sönderfaller och afgifver fri chlor. Åtminstone visade de experiment, som V. Meyer anställt gemensamt dels med C. Meyer<sup>4</sup>) och dels

<sup>1)</sup> Berl. Ber. XII, 611 (1879).

<sup>2)</sup> Compt. rend. 93, 329 (1881).

<sup>3)</sup> Ibid.

<sup>4)</sup> Berl. Ber. XII, 1199 (1879).

med ZÜBLIN¹), att »chloraluminium, när det upphettades i en qväfveatmosfer till 697°, totalt sönderdelades, under det att kärlet (likgiltigt om det bestod af glas, porslin eller platina) innehöll en mängd chlorgas»; likaledes sönderdelades ferrichlorid i hög grad vid samma temperatur. I öfverensstämmelse med denna tolkning af företeelten är också Lecoq de Boisbaudran²) af den meningen, att galliumchloriden vid den använda högre värmegraden hade blifvit dissocierad och att man i följd häraf måste tillerkänna densamma en med aluminium- och ferrichlorid analog sammansättningsart: Ga<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>.

Då nu med en sådan uppfattning indium skulle komma att bilda ett högst anmärkningsvärdt undantag inom aluminium-gruppen såsom ensam och allena treatomig och då vi dessutom vid ett föregående tillfälle, hvad beträffar chlorberyllium³), icke hade funnit V. MEYER's uppgift bekräftad, att vissa chlorider vid högre temperatur afskilja fri chlor, såsnart vi förgasade denna chlorid i torr och ren kolsyra i stället för en qväfveatmosfer, så hafva vi återupptagit den i teoretiskt hänseende så intressanta frågan om den ångtäthet, som verkligen kan tillkomma aluminiumchloriden vid högre temperatur.

Chloriden beredde vi, enligt en af oss förut meddelad metod för framställning af chlorberyllium<sup>4</sup>), utaf metalliskt aluminium och torr luftfri chlorvätegas, blott med den skillnad, att reaktionen fick förlöpa i det inre, smala glasröret, hvarefter det bildade chloraluminium, som alldeles icke angriper glas, insublimerades uti ett litet, öfvergripande platinarör. Chlorvätet inverkar på metallen väl icke vid vanlig temperatur, men dock vid så lindrig värme, att man endast behöfver upphetta det yttre skyddande glasröret med en gaslåga af högst 2 cm. höjd, för att metallen under knappt märkbart förglimmande småningom i den långsamma gasströmmen skall öfverföras i chlorid. Till sist

<sup>1)</sup> Ibid. XIII, 812 (1880).

<sup>2)</sup> Compt. rend. 93, 331 (1881). Se äfven hans artikel öfver gallium i WURTZ' dictionnaire de chimie pure et appliquée, suppl. II, 853 et 855.

<sup>3)</sup> Denna tidskr. 1884, n:o 4.

<sup>4)</sup> Bih. till K. Vet.-Akad. Handl., Bd 11, n:o 6 (1885).

återstår dervid en grå, pulverformig kropp (kiseljern?) i mycket obetydande mängd. Stegrade man hettan något, uppstod deraf en smula ferrochlorid, men då denna förening icke kunde sublimera vid den använda låga värmegraden, stannade densamma qvar på stället för sin bildning. I hvarje fall lemnar den på anfördt sätt framställda, bländhvita aluminiumchloriden en lösning med vatten, som vid tillsats af rhodankalium blott visade en dragning i rödt. De små mängder chlorid — af på sin höjd 0,02 gr. metall —, som användes vid nedan anförda försök, innehöllo följaktligen endast så obetydliga spår af jern, att de icke kunna utöfva det minsta inflytande på de värden för ångtätheten, som erhållits. Renheten af vårt preparat framgår äfvenledes af följande försök:

0,0766 gr. aluminiummetall utvecklade på angifvet sätt en qvantitet väte, som vid 0° och 760 mm. besteg sig till 93,95 cc. eller 0,00841 gr., under det att den teoretiskt beräknade mängden skulle utgjort 0,00849 gr.

Det är häraf klart, att vårt chloridpreparat icke inneslöt någon oxichlorid. Den lilla afvikelsen från det beräknade värdet har sin grund i de obetydliga föroreningarne hos den använda aluminiumtråden, som vi erhållit från fabriken Aluminia i Paris. Det förtjenar här framhållas, att dels Terrell'), dels Mallet') genom att lösa aluminium vare sig i saltsyra eller natriumhydrat och uppmäta den vätgas, som dervid utvecklats, lyckats på det noggrannaste bestämma metallens atomvigt; de erhöllo dervid Al = resp. 27,03 och 27,00.

Med en på detta sätt vunnen aluminiumchlorid och med användning af vår egen, förut meddelade metod<sup>3</sup>) erhöllo vi de värden för dess ångtäthet, som återfinnas i följande tabell:

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. 31, 153 (1879).

<sup>2)</sup> Phil. transact. 1880, 1003.

<sup>3)</sup> Bih. till K. Vet.-Akad. Handl., Bd 11, n:o 6 (1885).

	Temperaturbestämning.		Ångtäthetsbestämning.				
Försök.	Undanträngd gasvolym cc.	Mätrörets temperatur.	Beräknad försöks- temperatur.	Invägd chlo- rid gr.	Undanträngd gasvolym cc.	Mätrörets temperatur.	Fuunen ângtäthet.
1.	_		440° 1)	0,1102	11,045	16,3°	7,789
2.	89,982	16,0°	758	0,0873	14,059	16,0	4,802
3.	92,217	17,6	835	0,0694	11,820	17,6	4,542
4.	97,353	15,2	943	0,0650	11,030	15,2	4,557
5.	98,346	16,6	1117	0,0853	15,455	16,6	4,269
6.	100,342	16,4	1244	0,0419	7,630	16,6	4,247
7.	100,564	17,0	1260	`.0,0624	11,283	17,0	4,277

Det beräknade värdet för ångtätheten af aluminiumtrichlorid  $\stackrel{_{_{_{11}}}}{\Lambda lCl_3}$  är =4,600.

Af dessa bestämningar framgår nu påtagligen, att aluminiumchloridångan vid 350° och 440° knappast kan ega den af Deville och Troost såsom konstant antagna tätheten 9,20, som motsvarar formeln  $\mathrm{Al_2Cl_6}$ . Vid 440° funno vi nämligen dess spec. vigt = 7,79 i stället för 9,20 och detta värde aftog hastigt med stigande temperatur, såsom vår försöksserie närmare utvisar. Chloriden, som vid 758° ännu icke var fullständigt förgasad, syntes antaga sin normala täthet först vid 835° och motsvarade då fullkomligt ett treatomigt element  $\mathrm{Al}=27,04$ .

Med användning af en försökstemperatur, liggande mellan 440° och 943°, antog chloriden ångform utan att inverka på kärlen. Deras innehåll löste sig nämligen då fullständigt i vatten. Men när hettan drefs högre, var det icke mera så. I försöken 5—7. och vid en hetta af 1117°, 1244° och 1260° erhöllo vi nämligen vid platinacylinderns urspolning med vatten också en deri olöslig svart återstod, hvari platina och aluminium²) läto på-

 <sup>1) 1</sup> svafvelånga. Förgasningen försiggick långsamt och erfordrade ett par minuter, innan konstant volym erhölls.

<sup>2)</sup> Efter urtvättning på filtrum spolades den svarta, flockiga återstoden ner i en liten glasbägare, några droppar salpeter-saltsyra tillsattes och blandningen

visa sig. Platinahylsan, i hvilken chloriden varit innesluten, hade också öfverdragit sig med ett svart anflog. Det är häraf ögonskenligt, att en reaktion verkligen egt rum mellan chloridångan och platinan, en reaktion som också ger sig tydligt tillkänna i de vid 1117°—1260° funna talvärdena, hvilka genomgående äro något för låga. De tyda dock, likasom alla de öfriga, obetingadt på en normal chlorid: AlCl<sub>3</sub> och alldeles särskildt äro de vid 835° och 943° utförda försöken 3. och 4. egnade att bevisa riktigheten af denna formel, då de tal, som de gifvit, blott med 0,05 understiga det beräknade värdet.

Den bireaktion, som egde rum ofvanför 943° och i någon mån nedsatte värdet af ångtätheten, kunna vi icke med V. Meyer tyda såsom en spontan dissociation af chloriden, utan vi se deri en följd af ångans inverkan på de henne omgifvande väggarne af den glödande platinacylindern, hvarvid den svarta olösliga kroppen — aluminiumplatina — och tillika en motsvarande mängd fri chlor uppkom, en orsak till den funna afvikelsen, som med användning af hvilken som helst annan af de numera brukliga, men mindre noggranna arbetsmetoderna säkerligen skulle undgått uppmärksamheten.

Såsnart man lyckats noggrant och säkert fastställa ångtätheten för gallium- och ferrichlorid vid högre temperatur, kan det icke vara något tvifvel derom, att de hittills rådande åsigterna om det intima sambandet mellan elementen inom aluminium- och jerngruppen, också skola modifieras. FRIEDEL's iakttagelser häntyda, såsom redan är påpekadt, vida mer på en tri- än en di-galliumhexachlorid och sedan det numera är bevisadt, att aluminium i likhet med indium ger en trichlorid, är det ännu sannolikare, att äfven gallium likasom tredje gruppens samtliga grundämnen, i öfverensstämmelse med sin ställning

afdunstades. I ett försök erhölls vid tillsats af KCl tydliga kristaller af chloroplatinatet; i ett annat fällde  $\rm H_3N$  ur den klara lösningen tydliga flockar af  $\rm Al(OH)_3$ .

514 NILSON & PETTERSSON, ALUMINIUMCHLORIDENS ÅNGTÄTHET. inom det periodiska systemet, verkligen skola visa sig vara trevärdiga.

Vi skulle icke undandragit oss att utföra en afgörande undersökning i detta hänseende öfver gallium och jern, såframt vi icke väntat att de forskare, som förut arbetat på detta område, måhända sjelfva önska taga afgörandet i sina händer.

Öfversigt af Kongl. Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar 1887. N:o 8. Stockholm.

Meddelanden från Upsala kemiska Laboratorium.

# 132. Om propylgruppen i kuminalkohol. Af Oskar Widman.

[Meddeladt den 12 Oktober 1887 genom P. T. CLEVE.]

I ett par föregående uppsatser¹) har jag uppvisat, att propylgruppens natur i kumin- och cymolserierna är beroende af den i paraställning till henne befintliga gruppen på det sätt, att metylgruppen (CH<sub>2</sub>), akrylsyreresten (CH = CH . COOH) och propionsyreresten (CH2. CH2. COOH) predisponera till bildning af normal propyl och karboxylgruppen (COOH) till bildning af isopropyl. Hvad dessutom aldehydgruppen (COH) beträffar, så har man intet skäl att betvifla, att den liksom karboxylgruppen predisponerar till bildning af isopropyl. Det faktum, att kuminylakrylsyra, som innehåller isopropyl, glatt uppstår ur kuminol vid PERKIN'ska reaktionen, bevisar nemligen, att den senare äfven innehåller en isopropylgrupp, då man här icke har att frukta någon omlagring från normal propyl till isopropyl, emedan akrylsyreresten just predisponerar till bildning af normal propyl. Då alltså kuminol är ett isopropylderivat, har man all anledning att antaga, att aldehydgruppen äfven predisponerar till bildning af isopropyl, då det har visat sig, att alla öfriga i naturen förekommande kumin- och cymolderivat (cymol, karvakrol, tymol, kuminsyra) innehålla atomerna i det för dem naturligaste jämvigtsläget.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Öfversigt af K. Sv. Vet.-Akad. Förh. 1884, N:o 2, p. 13, och Bihang till K. Sv. Vet.-Akad. Handl., Bd 12, Afd. II, N:o 7.

Jämför man nu med hvarandra å ena sidan de atomgrupper, som predisponera till bildning af normal propyl:

$$\begin{split} \mathrm{CH}_3 \\ \mathrm{CH} &= \mathrm{CH} \cdot \mathrm{COOH} \\ \mathrm{CH}_2 \cdot \mathrm{CH}_2 \cdot \mathrm{COOH} \end{split}$$

och a andra sidan de grupper, som predisponera till bildning af isopropyl:

CHO COOH,

så finner man, att af de fem nämda grupperna, hvilka alla vid substansernas nitrering eller sulfonering (d. v. s. vid behandling med salpetersyra eller svafvelsyra) utöfva inflytande på reaktionens förlopp, bestämmande den plats inom molekylen, som den inträdande gruppen kommer att intaga, de första predisponera till bildning af para- och (i mindre mängd) ortoderivat i motsats mot de senare, hvilka predisponera till bildning af metaderivat. Detta synes nu gifva vid handen, att det är samma orsak, som ligger till grund för de nämda gruppernas predisponerande förmåga i det ena som i det andra/ hänseendet: med afseende på propylgruppens konstitution som med afseende på platsen för den inträdande gruppen - om också denna orsak eller med andra ord anledningen till, att dessa grupper kunna ega en sådan predisponerande förmåga, för närvarande är oss alldeles obekant. Emellertid följer häraf såsom ett korollarium sannolikheten af följande tvenne satser:

De kolhaltiga radikaler, som vid aromatiska ämnens nitrering eller sulfonering föranleda bildning af para- eller ortoderivat, utöfva äfven inflytande på en i paraställning befintlig propylgrupp och predisponera till bildning af normal propyl — och

de kolhaltiga radikaler, som vid aromatiska ämnens nitrering eller sulfonering föranleda bildning af metaderivat, utöfva inflytande på en i paraställning befintlig propylgrupp på det sätt att de predisponera till bildning af isopropyl.

Om man nu vill tillämpa dessa satser på den primära alkoholgruppen (C $\Pi_2$ . OH) och på denna väg sluta sig till propyl-

gruppens natur i kuminalkohol, så har man först att afgöra. i hvilken riktning denna grupp gör sitt inflytande gällande vid nitrering (någon sulfonsyra af en aromatisk alkohol är ännu icke, så vidt jag vet, framstäld) till bildning af para- och ortoderivat eller till bildning af metaderivat. Då nu enligt BEILSTEIN och Kuhlberg<sup>1</sup>) benzylacetat:  $C_6H_5$ .  $CH_2$ . O.  $COCH_3$  (benzylalkohol kan icke nitreras direkt) vid nitrering ger paranitroderivat, skulle således den primära alkoholgruppen förhålla sig såsom metyl och predisponera till bildning af normal propyl. Man har således skäl att misstänka, att kuminalkohol, som hittills alltjämt ansetts vara ett isopropylderivat, dock innehåller normal propyl. Kuminalkoholen korresponderar ock i sjelfva verket fullt ut lika mycket med cymol, som med kuminol och kuminsyra, såsom tydligt framgår vid en blick på den sammanställning af alla kända fall af omlagringar inom propylgruppen, hörande till cymol- och kuminserierna, hvilken finnes intagen i min förra uppsats: »Nya undersökningar öfver omlagringar inom propylgruppen» (Bihang till K. Sv. Vet.-Akad. Handl., Bd 12, Afd. II, N:o 7, p. 24 och 25). På grund häraf har jag ansett det nödigt att experimentelt söka utreda propylgruppens natur i kuminalkohol, då denna fråga eger ett icke ringa intresse icke blott i sig sjelf utan äfven för att därmed få sanningen af ofvan anförda satser pröfvad.

Det enda sätt, på hvilket man skulle kunna experimentelt afgöra propylgruppens konstitution i kuminalkohol, synes mig vara att oxidera den primära alkoholgruppen till karboxyl. Man känner nemligen sedan länge de båda syror, som innehålla de olika propylgrupperna. Om man nu vid oxidationen erhölle normal propylbenzoësyra (spt 140°), om också blott i ringa mängd, vore kuminalkoholens egenskap af normalt propylderivat bevisad. Erhölle man åter syror, innehållande isopropyl, kuminsyra (spt 117°) eller oxipropylbenzoësyra (spt 155—156°), så hade man att taga i betraktande, att karboxylgruppen predisponerar till bildning af isopropyl och att därför dessa syror kunna uppstå vid oxidation af äfven ett normalt propylderivat. Om man

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. Bd 147, p. 343.

emellertid sammanställer de hittills kända fallen af oxidation af normala propylderivat, så finner man, att uteslutande isopropylderivat bildas i alla de fall, då metyl oxideras till karboxyl men att normal propylbenzoësyra (resp. derivat däraf) bildas jämte isopropylderivat, när andra grupper d. v. s. normal propyl, isopropyl eller akrylsyreresten (som äro de enda, hvilkas förhållande i detta afseende man känner) oxideras till karboxyl. Nu äro alla de 3 sistnämda grupperna åtminstone i sur lösning lättare oxiderbara än metylgruppen och det synes således, hvilket för öfrigt är helt naturligt, bero på, huru lätt och hastigt oxidationen försiggår, om den molekulära omlagringen inom propylgruppen skall blifva total eller partiell. Hvad nu den primära alkoholgruppen beträffar, så är den synnerligen lätt oxiderbar och bör förhålla sig vida mer i likhet med de öfriga grupperna än med metylgruppen. Därför måste ock ett uteblifvande af hvarje spår af normala propylderivat bland kuminalkoholens oxidationsprodukter komma att göra det i högsta grad sannolikt, att denna innehåller isopropyl.

Jag öfvergår nu till en redogörelse för den experimentela undersökningen.

#### Oxidation af kuminalkohol.

Kuminalkohol har jag framstält enligt följande af FILETI¹) utarbetade metod:

50 gr. kuminol blandas med 4—5 volymer alkoholisk kalilut, som innehåller en del kaliumhydrat på 3 delar alkohol, och blandningen upphettas under uppåtvändt kylrör en timme. En del af alkoholen afdunstas på vattenbad, vatten tillsättes och blandningen underkastas destillation med vattenångor. Härvid öfvergår kuminalkoholen mycket långsamt, så att destillationen måste fortsättas ett par dagar. Den alkaliska retortåterstoden innehåller den bildade kuminsyran i nästan teoretiskt utbyte. Destillatet utskakas flere gånger med eter, denna afdestilleras och den därvid erhållna oljan lemnas i beröring med en kon-

<sup>1)</sup> Gazz. chimica Italiana XIV, p. 503.

centrerad natriumbisulfitlösning under tvenne dagars tid för aflägsnande af oangripen kuminol. Blandningen skakas nu med eter och eterlösningen tvättas successivt med mycket utspädd sodalut, vatten, mycket utspädd saltsyra och så återigen med vatten. Den separerade eterlösningen torkas därpå med smält klorkalcium, etern afdestilleras och återstoden underkastas fraktionerad destillation. Redan vid första destillationen går nästan allt öfver vid 240—241° (okorr.), så att substansen kan anses fullt ren redan före destillationen, isynnerhet som FILETI visat, att kuminalkohol vid kokning delvis sönderdelas i vatten och kumineter och man därför har skäl att antaga, att den ringa del, som icke går öfver vid det angifna gradtalet, utgöres af kumineter, som bildats under destillationen. Utbytet är särdeles godt; af 50 gr. kuminol omkr. 20 gr. destillerad kuminalkohol (ber. 25,3 gr.).

Kuminalkoholen oxiderades nu dels med salpetersyra, dels med kaliumpermanganat i starkt alkalisk lösning.

Vid kokning med stark salpetersyra oxideras kuminalkoholen till en produkt, som innehåller tereftalsyra och kuminsyra, smältande vid 116°. Någon normal propylbenzoësyra har jag icke ens spårvis kunnat upptäcka.

Alkoholen blandades i andra försök med 20-faldiga mängden 25 proc. natronlut och försattes under uppvärmning på vattenbad portionsvis med kameleonlösning, tills denna icke längre affärgades äfven vid längre tids uppvärmning. Efter affärgning med några droppar alkohol och filtrering fick filtratet kallna och försattes därpå, under undvikande af uppvärmning, med utspädd saltsyra, tills lösningen blef sur. Härvid utföll en del af den bildade syran såsom en hvit fällning och återstoden stannade i lösningen. Vid den affiltrerade fällningens utkokande med vatten stannade blott ytterst litet olöst, hvilket genom sin osmältbarhet och ytterliga svårlöslighet i alkohol visade sig vara tereftalsyra. Moderluten extraherades med eter och extraktet visade sig vara lättlösligt i kokande vatten och lösningen gaf såsom den andra vattenlösningen vackra hvita, långa kristaller af oxipropylbenzoë-

syra. Smältpunkten låg vid 155°—156°, såsom R. Meyer, hvilken först framstält föreningen, uppgifvit. Icke häller här kunde den minsta mängd af propylbenzoësyra upptäckas.

Dessa oxidationsförsök tala således bestämdt för att kuminalkoholen innehåller isopropyl. Emellertid har jag äfven framstält nitrokuminalkoholerna och underkastat dessa en liknande undersökning.

#### Oxidation af metanitrokuminalkohol.

Metanitrokuminalkohol är förut icke beskrifven. Jag har framstält den på följande sätt.

25 gr. nitrokuminol, framstäld genom nitrering af kuminol, blandades med 25 gr. kaliumhydrat och 50 gr. vatten och blandningen, som omskakades ofta, fick stå under många dagar, hvarvid aldehyden snart blir flytande. Därpå löstes den bildade alkoholen i eter och eterlösningen tvättades med vatten, hvarefter etern afdestillerades och den så erhållna oljan under några dagar lemnades i beröring med en koncentrerad lösning af natriumbisulfit. Därpå extraherades med eter, vattenlösningen afhäldes och eterlösningen tvättades successivt med vatten, utspädd sodalut, återigen vatten, mycket utspädd saltsyra och slutligen vatten. Eterlösningen torkades med smält klorkalcium, filtrerades och etern afdestillerades, hvarefter återstoden torkades vidare öfver fosforsyreanhydrid i vakuum.

Substansen utgör en gul, temligen svårflytande olja, som är tyngre än vatten. Den har knappast någon lukt; färgas brun i ljuset. Sammansättningen motsvarar formeln  $C_{10}H_{13}NO_3$ .

Kroppen är således ren metanitrokuminalkohol:

$$\begin{array}{c} {\rm C}\cdot{\rm C_3H_7} \\ {\rm HC} \\ {\rm C}\cdot{\rm NO_2} \\ {\rm CH} \\ \\ {\rm C}\cdot{\rm CH_2OH} \end{array}$$

Den oxiderades dels med kromsyra i isättikelösning, dels med kaliumpermanganat såväl i neutral som i starkt alkalisk lösning.

Alkoholen blandades med ungefär dubbla beräknade mängden af en isättikelösning af kromsyra af bekant halt och blandningen kokades först i en kolf och afdunstades därpå till torrhet på vattenbad. Återstoden löstes i kalilut och kromen aflägsnades genom upphettning och filtrering. Så snart filtratet försattes med saltsyra, utföll en hvit fällning, som efter torkning och en kristallisation ur benzol smälte vid 158-159° och därigenom visade sig vara metanitrokuminsyra. För att utröna, om icke möjligen substansen dock kunde innehålla något litet inblandad nitropropylbenzoësyra, har jag underkastat den en hel mängd omkristallisationer ur benzol och därvid särskildt noga undersökt hvad som stannade i moderluterna. Det visade sig därvid, att smältpunkten icke förändrades det minsta utan var precis densamma för hvad som stannade i första moderluten, som för det som blifvit omkristalliseradt de flesta gångerna. Det torde därför kunna anses säkert, att icke häller här den minsta mängd af ett normalt propylderivat blifvit bildadt.

Alldeles samma resultat erhålles, om kuminalkohol oxideras med kaliumpermanganat utan tillsats af natronlut. Kameleonlösningen affärgas mycket lätt helt och hållet. Efter mangansuperoxidens affiltrering utfaller genast en ymnig fällning, om filtratet surgöres med saltsyra. Fällningen, som hastigt stelnar kristalliniskt, smälter skarpt vid 158—159° och utgöres således af metanitrokuminsyra.

För att emellertid ännu säkrare, än hvad i dessa försök kunnat ske, afgöra, om icke något normalt propylderivat bildas vid nitrokuminalkoholens oxidation, har denna senare äfven blifvit oxiderad med kaliumpermanganat i starkt alkalisk lösning. I de förra försöken måste nemligen det normala propylderivatet, om något sådant bildas, åtminstone från början finnas inblandadt med nitrokuminsyran. Båda syrorna hafva emellertid hufvudsakligen samma egenskaper sa när som på smältpunkten (den

syra, som Körner<sup>1</sup>) erhöll vid propylbenzoësyrans nitrering. smälte vid 113°) och till lösningsmedel förhålla de sig i det närmaste alldeles lika. Det måste under sådana förhållande vara särdeles svårt att isolera dem från hvarandra, om också en temligen ringa inblandning bör kunna diagnosticeras genom dess inverkan på smältpunkten. Oxiderar man åter med kameleon i starkt alkalisk lösning, öfvergår isopropylderivatet i oxiderivat, som är lättlösligt i hett vatten, hvari nitropropylbenzoësyra däremot icke nämnvärdt löses, och på sådant sätt skulle man utan svårighet kunna fullständigt skilja de båda kropparne.

9 gr. metanitrokuminalkohol blandades med tjugufaldiga mängden 25-procentig natronlut och uppvärmdes därefter med kameleonlösning, salänge den röda färgen öfvergick i grön. Efter affärgning med alkohol och filtrering koncentrerades lösningen något och försattes därefter med saltsyra till sur reaktion. Därvid utföll en icke ringa mängd syra, som affiltrerades och utkokades ett par gånger med ganska mycket vatten. Det olösta, som således borde utgöras af normal nitropropylbenzoësyra, torkades och kristalliserades ur benzol. Kristallerna smälte skarpt och konstant vid 158-159° och visade sig därigenom såsom genom sitt öfriga förhållande vara metanitrokuminsyra. Vid vattenlösningarnes extraktion med eter erhölls blott metanitrooxipropylbenzoësyra, som kristalliserade ur hett vatten i långa vid 192° smältande kristaller.

Uppträdandet af metanitrokuminsyra i detta försök måste tydligen bero därpå, att oxidationen varit ofullständig. För att pröfva substansen på närvaro af nitropropylbenzoësyra oxiderades den ånvo med kameleon på nyss beskrifvet sätt. Vid den alkaliska lösningens surgörande med saltsyra bildades denna gång alls ingen i kokhett vatten olöslig fällning, utan allt visade sig utgöras af vid 192° smältande metanitrooxiisopropylbenzoësyra. Således lyckades det icke häller vid oxidation i starkt alkalisk lösning att påvisa det minsta spår af normala propylderivat.

<sup>1)</sup> Ann. der Chem. und Pharm. Bd. 216, p. 223.

### Framställning och nitrering af kuminacetat och oxidation af nitroprodukten.

För att till sist äfven undersöka ortonitrokuminalkoholens oxidationsprodukter har jag sökt att framställa denna förening genom direkt nitrering. Om nemligen den primära alkoholgruppen verkligen vid nitrering predisponerar till bildning af para- och ortonitroderivat, såsom Beilsteins och Kuhlbergs undersökningar öfver benzylalkohol synas utvisa, så borde kuminalkohol vid nitrering gifva endast ortonitroderivat, då paraställningen redan är upptagen af propylgruppen, och då den analoga kumenylakrylsyran vid nitrering ger ortoderivat men icke ett spår metaderivat<sup>1</sup>).

Nu kan emellertid kuminalkoholen icke nitreras direkt, ty sa fort den kommer i beröring med rykande salpetersyra eller en lösning af salpeter i koncentrerad svafvelsyra eller en blandning af rykande salpetersyra och koncentrerad svafvelsyra, inträder ögonblickligen förhartsning, äfven om nitreringsvätskan är afkyld under fryspunkten. Vid utspädning med vatten utfaller ett segt, brunt harts. Jag har därför i stället för alkoholen sjelf användt acetatet för den följande undersökningen.

$$\textit{Kuminacetat:} \ \mathbf{C_6H_4} \ \begin{array}{c} \mathbf{C_3H_7} \\ \mathbf{CH_2.O.COCH_3} \end{array}$$

3 delar kuminalkohol kokades en timmes tid med något mer än en del ättiksyreanhydrid och vätskan underkastades därefter fraktionerad destillation. Härvid öfvergår det rena kuminacetatet vid 250° (okorr., blott qvicksilfverkulan i gasen) vid 751 mm. barometertryck. Föreningen utgör en egendomligt, aromatiskt luktande, färglös olja, hvars specifika vigt vid 15° är precis I d. v. s. alldeles sammanfaller med vattnets, och vid 17° befanns vara 1,002. En i öppet rör utförd förbränning med syrgas gaf följande tal:

<sup>1)</sup> Öfversigt af K. Sv. Vet.-Akad. Förh. 1885, n:o 7, p. 25.

	Beräknadt.		Funnet.
$C_{12}$	144	75,00	74,48
$\mathrm{H}_{16}$	16	8,33	8,35
$O_2$	32	16,67	_
	192	100,00.	

Nitrering af kuminacetatet. Rent, destilleradt kuminacetat infördes droppvis i 15 delar rykande salpetersyra (sp. v. 1,53) vid en temperatur, som höll sig omkr. — 5°. Vid hvarje droppes nedfallande i vätskan inträdde häftig brunfärgning, som dock hastigt försvann vid omrörning. Reaktionsmassan uthäldes därefter på snö, hvarvid en gul olja afskiljdes. Denna upptogs i eter och eterlösningen tvättades med utspädd natronlut och därpå med vatten, hvarefter etern afdestillerades. Den sålunda erhållna oljan lemnades nu under ett dygn under upprepade omskakningar i beröring med en koncentrerad lösning af natriumbisulfit, upptogs därpå i eter, tvättades så med utspädd sodalut, vatten, mycket utspädd saltsyra och slutligen återigen vatten och torkades sedan med smält klorkalcium. Eterlösningen filtrerades och etern afdestillerades.

Den sålunda erhållna ljusgula oljan besitter en egendomlig, svagt kuminartad lukt, blir brun vid längre förvaring i dagsljus och stelnar icke ens efter flere månader. För analys torkades den vidare i exsiccator öfver fosforsyreanhydrid. Sammansättningen motsvarar noga nitrokuminacetatets formel.

	Beräknadt	Funnet.	
$\mathbf{C}$	för $C_{12}H_{15}NO_4$ . 60,76	60,91	
H	6,33	6,27.	

Såsom af den följande undersökningen har visat sig, utgör substansen dock ingalunda en ren kemisk förening, utan en blandning af isomerer, både orto- och metanitrokuminacetat.

Oxidation af nitreradt kuminacetat. Den nu beskrifna produkten vid kuminacetatets nitrering oxiderades med kaliumpermanganat i starkt alkalisk lösning alldeles såsom ofvan är beskrifvet vid kuminalkohol och metanitrokuminalkohol. Oxidationsprodukten är i det allra närmaste fullständigt löslig i kok-

hett vatten, för så vidt oxidationen varit fullständig. Den mycket obetydliga återstod, som icke löste sig i kokhett vatten, sintrar ihop vid 155-156°, men smälter ej ens vid 240°. Hufvudmängden, som är löslig i kokhett vatten, utgör en blandning af flere syror, af hvilka jag trots anställande af många olika oxidationsförsök och användande af ganska stora qvantiteter nitreradt kuminacetat blott lyckats isolera och igenkänna metanitrooch ortonitrooxypropylbenzoësyra. Utom dessa innehåller produkten dock åtminstone ännu en syra. Isolerandet af de båda oxipropylderivaten möter stora svärigheter, då de alltjämt utkristallisera samtidigt och därför icke kunna åtskiljas genom omkristallisationer. Flere försök att skilja dem genom omkristallisation af deras barium- eller blysalter misslyckades äfven, emedan dessa salter i blandning blott gifva okristalliserbara oljor. Emellertid händer det understundom, då de fria syrorna få mycket långsamt afskilja sig ur en vattenlösning, att man erhåller två skarpt skilda slag af kristaller dels fina, i bollar förenade nålar, dels enstaka större prismatiska kristaller. De förra bestå af ortosyran, de senare af metasyran. Genom mekanisk utplockning af kristallerna kan man skilja de båda syrorna åt — och detta utgör i sjelfva verket den enda väg, på hvilken ett särskiljande är möjligt. Efter ytterligare en omkristallisation ur vatten var den så erhällna ortonitrooxipropylbenzoësyran alldeles ren och kristalliserade i färglösa, till bollar förenade, platta nålar, som smälte vid 167-168°.

Analys:

De andra utplockade kristallerna öfvergingo vid omkristallisation ur kokhett vatten i de för metanitrooxipropylbenzoësyran karakteristiska, långa, vid 192° smältande nålarne.

Ur blandningen af orto- och metanitrooxipropylbenzoësyra kan man för öfrigt utdraga större delen af metaföreningen, om också ej i oförändradt tillstånd, genom blandningens kokning med saltsyra. Såsom jag i föregående uppsatser visat, sönderdelas metanitrooxipropylbenzoësyran vid kokning med saltsyra i vatten och metanitropropenylbenzoësyra, som är mycket svårlöslig i till och med varmt vatten, under det att ortosyran vid samma behandling förblir oförändrad. Om man därför löser blandningen af oxisyror i hett vatten och tillsätter något rykande saltsyra samt fortsätter kokningen en stund, utfaller större delen af metaföreningen såsom metanitropropenylbenzoësyra. Den affiltrerade fällningen omkristalliserades därefter en gång ur utspädd alkohol och uppträdde därvid i korta färglösa nålar, som visade den riktiga smältpunkten 154—155°. En på substansen utförd analys gaf följande resultat:

Vid nitrering af kuminacetat bildas således både meta- och ortoderivat. Utbytet är ungefärligen lika stort af hvartdera derivatet; vid oxidationen har jag understundom erhållit mer af ortosyran, i andra försök åter mer af metasyran.

Hvad propylgruppen beträffar, har jag i detta fall såsom i båda de föregående endast kunnat observera isopropylderivat. Härvid bör dock anmärkas, att jag i det nu föreliggande fallet ingalunda uttömmande kunnat undersöka oxidationsprodukterna, så att jag måste lemna det oafgjordt, om möjligen någon mindre mängd normalt propylderivat äfven bildats, ehuru detta knappast är sannolikt. Att minst en syra utom de två isolerade, ingår i oxidationsprodukten framgår dels däraf, att icke allt löses i kokhett vatten, dels däraf, att äfven den lösta delen gaf vid utkristallisation en kristallblandning, som smälter ytterst

öfversigt af K. vetensk.-akad. förhandlingar 1887, N:0 8. 527

oskarpt och delvis ej var smält, då temperaturen stigit högt öfver 200°. Sannolikt består denna svårsmälta del af nitrotereftalsyror.

Då nu således intet normalt propylderivat bildas vid oxidation af kuminalkohol eller metanitrokuminalkohol och icke häller något sådant kunnat upptäckas bland oxidationsprodukterna af direkt nitreradt kuminacetat, förefinnes intet på iakttagelser grundadt skäl för antagandet, att ur kuminol genom kokning med alkoholisk kalilut framstäld kuminalkohol skulle innehålla normal propyl. Tvärtom talar detta resultat af den ofvan beskrifna undersökningen bestämdt för, att den undersökta kuminalkoholen innehåller isopropyl, då såsom jag ofvan visat den primära alkoholgruppen är så pass lätt oxiderbar, att det på grund af kända analogier är ytterst osannolikt, att propylgruppen under dess oxidation skulle fullständigt omlagras i isopropyl. Under sådana förhållanden kan man icke längre betvifla, att såväl kuminalkoholen sjelf, som dess nitroderivat äro isopropylderivat, för så vidt de äro framstälda ur kuminol eller nitrokuminol

Såsom jag ofvan nämnt, företogs den experimentella undersökningen bland annat äfven för att pröfva sanningen af de tvenne satser, som blifvit uppstälda i början af denna uppsats. Strider nu det erhållna resultatet mot dessa satser? Nej, ty undersökningen af nitreradt kuminacetats oxidationsprodukter har ådagalagt, att vid kuminacetatets nitrering så väl metasom ortonitroderivat bildas, och att således den primära alkoholgruppen icke, såsom synes framgå ur BEILSTEINS & KUHLBERGS undersökningar öfver benzylacetats nitroprodukter, predisponerar till bildning af para- och ortoderivat, utan att den i sjelfva verket åtminstone inom kuminserien icke utöfvar något bestämdt inflytande i fraga om hvilken plats den inträdande gruppen kommer att intaga. Under sådana förhållanden kan man

i full öfverensstämmelse med nämnda satser icke häller vänta sig, att gruppen skall utöfva något bestämdt inflytande på propylgruppens konstitution — hvilket ju för öfrigt just faktiskt visat sig vara fallet, då ingen omlagring egt rum vid öfvergången från kuminol till kuminalkohol.

Öfversigt af Kongl. Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar 1887. N:o 8. Stockholm.

# lakkttagelser öfver luftelektriciteten under solförmörkelsen den 19 Augusti 1887.

# Af S. A. Andrée.

[Meddeladt den 12 Oktober 1887 genom E. Edlund.]

Dessa iakttagelser hade till ändamål, att, med begagnande af det jemförelsevis sällsynta tillfälle, som en nästan total solförmörkelse erbjuder, om möjligt konstatera, huruvida jordatmosferens elektriska tillstånd är till någon grad beroende af en möjligen förhandenvarande elektrisk solpotential<sup>1</sup>). Om en modifikation i atmosferens elektriska tillstånd visade sig under förmörkelsen, så kunde detta antyda, att solen äger inflytande på jordatmosferens elektriska tillstånd; är deremot luftelektriciteten en sjelfständig tellurisk företeelse, kunde förmörkelsen derpå icke utöfva någon direkt inverkan.

Apparaten, som begagnades vid dessa observationer, var en Thomsons qvadrant elektrometer med de af Mascart införda modifikationerna, och uppställningen var den vid sådana elektrometrar vanliga. Laddningen för qvadranterna erhölls från en stapel om 16 st. koppar-vatten-zinkelement och var så afpassad, att elektrometerns utslag ej blefvo större, än att de kunde anses proportionela med laddningen hos nålen. Såsom uppsamlings-apparat användes en på glasfötter isolerad vattenkollektor, anordnad såsom en Mariotte's flaska för att hålla den utström-

Hypoteser af denna art hafva blifvit framstälde bl. a. af W. Siemens. Wied. ann. Bd. 20, pag. 108, 1883.

mande vattenstrålen konstant. Utströmningsöppningen befann sig på en höjd af 11,5 meter öfver jordytan och på ett afstånd af 1,2 meter från byggnadens östra vägg. Den utströmmande vattenmängden var 3 liter pr timme och mynningens diameter = 0,8 mm.

Kl. 3t f. m. rådde en temligen stark dimma, hvilken dock snart nog försvann. Vid 5-tiden täcktes himlen i öster af ett med flere öppningar försedt molntäcke, som sträckte sig från horisonten upp till c:a 45° höjd, och som småningom utbredde sig. så att något före kl. 6 syntes himlen åt alla sidor jemnmulen, utan att dock vara regndiger. Under det att förmörkelsen pågick syntes den oförmörkade delen af solen nästan ständigt, helt eller delvis, framlysa genom öppningarne i molnen. Fullständig vindstilla rådde och ingen nederbörd inträffade vid tiden närmast observationerna. Väderleken var således temligen gynsam, hvilket jemväl framgår af elektrometerns rörelse, som icke vid någon tid oroades af dessa hastiga variationer, hvilka karakterisera de vanliga luftelektriska störningarne.

Observationerna gåfvo följande värden på luftelektricitetens tension uttryckt i volt:

Tid.	Volt.		Tid.	Volt.	
$3^{t}$ $45^{m}$	1,7		$5^{\rm t}$ $5^{\rm m}$	$4,_{9}$	
50	$4,_{2}$		10	$4,_{9}$	
55	6,3		15	5,3	
4 0	$3,_{9}$		20	5,1	Kl. 5 <sup>t</sup> 20 <sup>m</sup> max. af förmörkelsen.
15	$2,_{9}$		25	5,4	formorkeisen.
20	$3,_{9}$	Kl. 4 <sup>t</sup> 27 <sup>m</sup> började förmörkelsen.	30	5,4	
25	$3,_{1}$		35	5,6	
30	2,9		40	6,9	
35	3,9		45	6,6	
40	$3,_{9}$		50	6,6	
<b>4</b> 5	3,9		55	4,9	
50	4.5		6 ()	4.7	
55	4,1		5	5,0	
5 0	4.5		10	5,4	

ÖFVERSIGT AF K. VETENSK.-AKAD. FÖRHANDLINGAR 1887, N:o 8. 531

Tid.	Volt.		,	Tid.	Volt.
$6^{\rm t}~15^{\rm m}$	5,4	Kl. 6 <sup>t</sup> 16 <sup>m</sup> slutade	$6^{t}$	$40^{\mathrm{m}}$	$5,_{2}$
20	5,4	förmörkelsen.		45	6,0
25	4,9			50	$\tilde{\mathfrak{d}}_{\tau}()$
30	5,4			55	$5,_2$
35	5,4		7	()	5,s

Elektriciteten var städse positiv.

Med dessa siffror för ögonen kan man icke antaga, att atmosferens tillstånd skulle i elektriskt hänseende hafva i ringaste mån influerats af solförmörkelsen. Det är visserligen omöjligt att säga, huru variationerna vid samma tid skulle hafva gestaltat sig, i händelse förmörkelsen icke varit, men tensionens ensidiga stegring under förmörkelseperiodens första hälft utan motsvarigt fallande i den senare, äfvensom de omärkliga öfvergångarne vid periodens båda gränser, synas icke lemna rum öfrigt åt antaganden om något slags störning.

### Skänker till Vetenskaps-Akademiens Bibliothek.

(Forts. från sid. 506.)

Berlin. Commission zur Beobachtung des Venus-Durchgangs.

Die Venus-Durchgänge 1874 und 1882. Bericht über die Beobachtungen, hrsg. von A. Auwers. Bd. 4. 1887. 4:o.

— K. Akademie der Wissenschaften.

Sitzungsberichte. Jahr 1887: N:o 19-39. 8:o.

Breslau. Schlesische Gesellschaft für vaterländische Kultur. Jahresbericht, 64(1886). 8:o.

» Ergänzungsheft: Zachar. Allerts Tagebuch aus dem Jahre 1627. Hrsg. von J. Krebs. 1887. 8:0.

Verein für Schlesische Insektenkunde.

Zeitschrift für Entomologie (2) H. 12. 1887. 8:0.

Budapest. K. Ungarische Geologische Anstalt. Földtani Közlöny. Kötet 17 (1887): F. 1-6. 8:0.

Mittheilungen. Bd. 7: H. 6; 8: 5. 1887. 8:o.

Jahresbericht. 1885. 8:o.

Buenos Aires. Sociedad científica Argentina. Anales. T. 22 (1886): Entr. 5-6; 23 (1887): 1-6. 8:o.

Cambridge. U. S. Astronomical observatory of Harvard college.

Annals. Vol. 17. 1887. 4:0.

Annual report of the photographic study of stellar spectra. 1. 1887  $\frac{1}{3}$ . 4:0.

Cordoba. Academia nacional de ciencias.

Boletin. T. 9(1886): Entr. 1-4. 8:o.

 ${\bf Elberfeld.} \quad Naturwissenschaftlicher \ \ Verein.$ 

Jahresberichte. H. 7. 1887. 8:o.

Giessen. Oberhessische Gesellschaft für Natur- und Heilkunde. Bericht. 25. 1887. 8:o.

Helsingfors. K. Universitetet.

Akademiskt tryck. 1886/87. 18 nr.

Société Finno-Ougrienne.

Journal. 2. 1887. 8:o.

La Plata. Observatorio.

Anuario. 1887. 16:o.

Lausanne. Société Vaudoise des sciences naturelles.

Bulletin. Vol. 22: N:o 95; 23: 96. 1887. 8:o. Leipzig. K. Sächsische Gesellschaft der Wissenschaften.

Abhandlungen. Math.-Phys. Classe. Bd. 13: N:o s-9; 14: 1-4. 1887. 8:o
Philol.-Hist. > Bd. 10: N:o 3-5. 1887. 8:o.

Berichte über die Verhandlungen. Math.-Phys. Classe. 1886: Suppl. 8:o.

Philol.-Hist. > 1886: 2; 1887:

1-3.8:0.

(Forts. å sid. 542.)

Öfversigt af Kongl. Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar, 1887. N:o 8. Stockholm.

Om den af J. B. v. Borck beskrifna Barbitistes glabricauda Charp, jemte ett bidrag till kännedomen om B. punctatissima Bosc.

#### Af BERNHARD HAIJ.

[Meddeladt den 12 Oktober 1887 genom Chr. Aurivillius.]

Under min vistelse på Öland innevarande sommar lyckades det mig att på ett par ställen derstädes anträffa Barbitistes punctatissima Bosc., nämligen vid Böda på nordligaste delen af ön d. 8 och vid Borgholm d. 10 augusti. På båda lokalerna förekom arten ej sällsynt och uppehöll sig företrädesvis på slånoch hasselbuskar. Jag var i tillfälle att taga både outbildade och fullt utvecklade individer. Den outvecklade honan utmärkte sig bland annat derigenom, att äggläggningsskidan är alldeles slät, utan tänder i öfre och undre kanten.

Sistnämnda förhållande med terebran ledde mig till en början på den tanken, att jag här hade för mig B. glabricauda Charp., hvilken af J. B. v. Borck beskrifvits i Skandinaviens rätv. insekters naturalhist. sid. 65 och uppgifves vara funnen af prof. Zetterstedt på Kullen i Skåne. Då jag emellertid ej lyckades finna någon utvecklad hona med slät skida eller någon outbildad med tandad, så kom jag snart under fund med, att alla de af mig tagna exemplaren tillhörde samma art i olika stadier. Slutligen erhöll jag fullständig visshet härutinnan, då jag fann en puppa, som just var färdig att undergå den sista hudömsningen. Här iakttager man den alldeles otandade och

släta äggläggningsskidan, men innanför denna framskymtar den nya definitiva terebran, som är tydligt tandad i öfre och undre randen.

Nyssnämnda iakttagelse — en sak, som för resten redan långt förut varit känd - gaf mig anledning att underkasta de å Lunds Zoologiska Museum förvarade och af ZETTERSTEDT på Kullen funna originalexemplaren till v. Borck's beskrifning af Barbitistes glabricauda CHARP. en kritisk granskning och en noggrann jemförelse med de af mig på Öland tagna exemplaren. Jag fann härvid först och främst, att de af v. Borck som  $B_{-}$ glabricauda uppfattade exemplaren till sin färgteckning väsentligen skilja sig från den beskrifning, Charpentier gjort öfver sin art. Pronoti sidolinie är hos v. Borck's hvit eller hvitgul, då det i Charpentier's beskrifning (Hore Entomologice sid. 101) heter: »thorace lineis duabus lateralibus albis atrisque picto», »Lineæ duæ ad latera dorsi thoracis, quarum singulæ e linea alba alteraque atra conficiuntur, alba exteriore». Vidare visade det sig, att de ZETTERSTEDT'ska exemplaren äro outvecklade individ (puppor), och att de till alla delar öfverensstämma med de af mig på Öland tagna Barbitistes-pupporna.

Vi finna häraf, att den af v. Borck såsom Barbitistes glabricauda Charp. beskrifna formen endast är puppan af B. punctatissima Bosc., hvarför B. glabricauda<sup>1</sup>) Charp. helt och hållet strykes ur den skandinaviska faunan, och att B. punctatissima Bosc. således inom Sverige första gången, såvidt bekant, anträffats på Kullen af prof. Zetterstedt d. 24 Juli 1837.

v. Borck omnämner i förbigående (l. c. sid. 66), att på Lunds entomologiska museum förvaras ett haneexemplar af B. glabricauda med starkare utbildade vingar. Enligt den undersökning, jag gjort öfver detta, befinnes det vara ett typiskt exemplar af den fullt utvecklade B. punctatissima Bosc. ( $\sigma$ ).

<sup>1)</sup> Huruvida denna verkligen är att anse som en särskild art, är föröfrigt i högsta grad tvifvelaktigt; flere författare betrakta den som en outvecklad form af någon annan art.

Öfversigt af Kongl. Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar, 1887. N:o 8. Stockholm.

Kritische Bemerkungen zu einigen in den letzten Jahren beschriebenen Arten und Varietäten von Desmidiaceen.

## Von G. Lagerheim.

[Mitgetheilt den 12. Oktober 1887 durch V. B. WITTROCK.]

In den letzten Jahren hat das Studium der polymorphen Desmidiaceen grosse Fortschritte gemacht. Die schon vorher bedeutende Anzahl der bekannten Arten und Varietäten ist durch eine ansehnliche Menge neubeschriebener noch mehr vermehrt worden, so dass das Bedürfniss einer Monographie dieser Algen mehr und mehr fühlbar geworden ist. Aber in Folge dessen dass mehrere Abhandlungen über diese Pflanzen nahezu gleichzeitig erschienen, ist es mehrfach geschehen, dass dieselbe Art unter verschiedenen Namen beschrieben worden ist. Auch sind in Folge der Unbekanntschaft der Verfssser mit der Litteratur oder eines sehr verzeilichen Uebersehens Arten beschrieben worden. welche schon vorher bekannt waren; oder auch sind neuen Arten Namen gegeben worden, welche vorher schon für eine andere Art angewandt worden waren. Hierdurch ist die Synonymie vermehrt worden. Zweck folgender Zeilen ist es zu versuchen die Synonymie einiger in den letzten Jahren beschriebenen Arten und ihr Verhältniss zu den nahestehenden Formen klarzulegen.

# 1. Leptozosma catenula Turn. 1885.

On some new and rare Desmids, pag. 2, tab. XVI, fig. 2 (Journ. R. Micr. Soc. Ser. II, Vol. V).

Diese eigenthümliche Desmidiacee kann, meiner Meinung nach, sehr wohl eine entwickelte, selbständige Form sein und nicht nur wie Wolle¹) meint ein unentwickeltes Stadium von Desmidium quadratum Nordst. Junge unentwickelte Desmidieen-Zellen haben dünne Membranen, wogegen L. catenula Turn. l. c. pag. 2 »Cell-wall very thick» hat.

#### 2. Micrasterias Kitchellii Wolle 1880.

Fresh Water Algæ IV, pag. 45 (Bull. of Torr. bot. Club, Vol. VII, N:o 4); Desmids of the United States, pag. 116, tab. XXXVII, fig. 1, 2.

Diese Art steht M. depauperata NORDST. Desm. Bras. pag. 222 so nahe, dass man sie als eine grösser und verhältnissmässig breitere Varietät oder Form ansehen muss.

#### 3. Cosmarium Nordstedtii Wolle 1885.

Fresh Water Algæ, IX, pag. 2, tab. XLVII, fig. 23—25 (Bull. of Torr. bot. Club, Vol. XII, N:o 1).

Diese Form kann ich nicht, wie es Wolle thut, mit C. Nordstedtii Delp. Desm. Subalp. pag. 110, tab. VII, fig. 65—68 vereinigen. Diese hat von vorne gesehen rectanguläre Halbzellen etwa wie C. pseudobroomei Wolle; von oben gesehen sind die Halbzellen rectangulär mit geraden nicht angeschwollenen Seiten; von der Seite gesehen sind die Halbzellen cirkelrund. Jene hat von vorne gesehen fast halbzirkelförmige Halbzellen, ist von oben gesehen oval mit abgestutzten Enden und hat von der Seite gesehen nicht kreisrunde sondern oben abgestutzte Halbzellen. Auch ist die Anordnung der Körnchen verschieden. C. Nordstedtii Delp. hat zwei Pyrenoiden (»nuclei amylacei») in jeder Halbzelle; C. Nordstedtii Wolle scheint nur eine zu besitzen. Da man also wohl Wolles Form als eine von C. Nordstedtii Delp. verschiedene Art ansehen muss, schlage ich für diese Form den Namen C. stichochondrum nob. vor.

F. Wolle, Turner's New Desmids of the United States, pag. 58 (Bull. Torr. bot. Club. Vol. XIII. N:o 4, 1886).

#### 4. Cosmarium Nordstedtii Racib. 1884.

Desmidyje okolic Krakowa, pag. 14, tab. I, fig. 7 (Spraw. Kom. fizyjogr. Akad. Unicej. tom. XIX); De nonnullis Desmidiaceis novis vel minus cognitis, quæ in Polonia inventæ sunt, pag. 22.

Diese Art, welche von *C. Nordstedtii* Delp. und *C. Nordstedtii* Wolle ganz verschieden ist, muss einen neuen Namen erhalten und schlage ich dafür *C. Raciborskii* nob. vor.

#### 5. Cosmarium staurochondrum Lem. 1883.

Liste des Desmidiacées observées dans les Vosges jusqu'en 1882, pag. 20, tab. I, fig. 1.

Diese Art steht C. Boeckii WILLE, Norg. Ferskv. alg. pag. 28, tab. I, fig. 10, sehr nahe, von welcher Art sie hauptsächlich durch »demi-cellules subréniformes» und durch Fehlen des centralen Körnchens verschieden ist; man kann sie am passendsten als  $\beta$  staurochondrum (LEM.) nob. bezeichnen. Beide Formen sind C. subcostatum NORDST. Desm. Ital. et Tyrol. pag. 37, tab. XII, fig. 13 ähnlich.

## 6. Cosmarium rostratum Turn. 1885.

New. Desm. pag. 3, tab. XVI, fig. 6.

Diese Form kann ich nicht, wie es Wolle l. c. pag. 58 thut, als identisch mit *C. aculeatum* Wolle Desm. of U. S. pag. 66, tab. XVI, fig. 15 ansehen. Wenn auch die Anzahl der kleinen Stacheln variiren kann, so hat doch *C. rostratum* Turn, viel breiteren Isthmus.

### 7. Cosmarium sphæricum Benn. 1887.

Fresh-water Algæ of North Cornwall, pag. 10, tab. IV, fig. 22 (Journ. R. Micr. Soc. 1887).

Diese Art scheint mir mit *Pleurotæniopsis prægrandis* (LUND. Desm. Suec. pag. 54, tab. III, fig. 21) fast identisch zu sein, von welcher sie nur durch seine bis zum Scheitel warzigen Halbzellen abweicht. Was die Form und das Aussehen des Chromatophors anbelangt, so sagt BENNETT nur: »endochrome very dark green»; »abundant». Wenn sie ein centrales Chromatophor

Öfversigt af K. Vet.-Akad. Förh. Årg. 44. N:o 8.

538 lagerheim, kritische bemerkungen zu desmidiaceen.

besitzt kann man sie nicht mit *Pleurotæniopsis prægrandis* (Lund.) vereinigen; ist dies aber der Fall weicht sie nur durch ihre beträchliche Grösse von *Cosmarium orbiculatum* ab.

#### 8. Cosmarium inornatum Josh. 1885.

Burmese Desmidieæ pag. 648, tab. XXIV, fig. 26, 27 (Linn. Soc. Journ. Bot. Vol. XXI).

Diese Art ist *C. pseudamoenum* WILLE Sydam. Algfl. pag. 18, tab. I, fig. 37 so ähnlich, dass ich sie nur als eine Form dieser Art ansehen kann.

#### 9. Cosmarium nasutum Wolle 1884.

Desm. of U. S. pag. 89, tab. XIX, fig. 19.

Die von Wolle beschriebene und abgebildete Form weicht so sehr von C. nasutum Nordst. Desm. Spetsb. pag. 33, tab. VII, fig. 17 ab, dass ich sie als eine besondere Varietät, β Wollei nob., ansehen möchte, welche von der Hauptform dadurch abweicht, dass sie keine kleine Stacheln am Rande der Halbzellen und nur acht Reihen Körnchen (eine Reihe an jeder Crena) nebst schmäleren Isthmus hat, wogegen die Hauptform mit kleinen Stacheln am Rande der Halbzellen und mit mehr als einer Reihe von Körnchen an jeder Crena versehen ist.

#### 10. Cosmarium Broomei Wolle 1884.

Desm. of U. S. tab. XVII, fig. 8, 9.

Die von Wolle l. c. abgebildete »smaller variety and zygospore» kann man unmöglich mit C. Broomei Thwait. in Ralfs Brit. Desm. tab. XXXIII, fig. 7, welche kugelrunde ganz glatte Zygosporen hat, vereinigen; dagegen hat C. Broomei Wolle Zygosporen, welche mit langen an der Spitze mehrfach getheilten Stacheln versehen sind. Sie muss desshalb als eine besondere Art, C. spinosporum nob., abgetrennt werden.

# 11. Cosmarium pseudotaxichondrum Wolle 1884.

Desm. of U. S. pag. 71, tab. L, fig. 22, 23.

Die von Wolle in New Jersey gefundene Form weicht von der Hauptform (NORDST. Alg. Brasil. pag. 20, tab. II, fig. 5), durch ihren Sinus ab, welcher nicht wie bei der Hauptform »linearis ÖFVERSIGT AF K. VETENSK.-AKAD. FÖRHANDLINGAR 1887, N:o 8. 539

extrorsum vix ampliatus» sondern »considerably widened outwardly» ist. Wolles Form dürfte desshalb eine eigene Varietät,  $\beta$  hians nob., bilden.

12. Cosmarium moniliforme (Turp.) Ralfs f. elliptica La-Gerh. 1885.

Bidrag till Amerikas Desmidiéflora, pag. 240, tab. XXVII, fig. 13 (Öfvers. af K. Vet.-Akad. Förhandl. 1885, N:o 7).

Diese Form ist nicht mit C. moniliforme (Turp.) Ralfs f. elliptica Nordst. Sydl. Norg. Desm. pag. 22 identisch, welche die Halbzellen von vorne gesehen elliptisch hat, wogegen meine Form die Halbzellen von vorne gesehen fast kreisrund hat, aber von der Seite und von oben gesehen elliptisch. Nordstedts Form und Disphinetium moniliforme Reinsch Algenfl. v. Frank. pag. 180, A,  $\alpha$  muss man wohl mit C. Jacobsenii Roy in Bisset Desm. of Lake Winderm, pag. 200 (= C. moniliferum Jacobs. Desm. Danem. pag. 200, tab. VIII, fig. 24) identificiren.

13. Xanthidium antilopæum KÜTZ.  $\beta$  angulatum Josh. 1885. Burm. Desm. pag. 643, tab. XXIV, fig. 16.

Mit dieser Varietät ist X. hastiferum Turn. New Desm. pag. 6, tab. XV, fig. 20 identisch. Will man sie als eine eigene Art ansehen, so sollte sie X. angulatum (JOSH.) heissen.

14. Xanthidium leiodermum Roy et Biss. 1886.

Notes on Japanese Desmids N:o 1, pag. 8, tab. 268, fig. 11 (Journ. of Bot. 1886).

Diese Art ist mit X. cristatum BRÉB. ß glabrum LAGERH. Amerik. Desm. pag. 245 aus Cuba und Georgien identisch. Will man diese Form als eine eigene Art ansehen, so sollte sie X. glabrum LAGERH. heissen.

15. Staurastrum saltans Josh. 1885.

Burm. Desm. pag. 641, tab. XXIII, fig. 21.

Zu dieser Art gehört als Varietät S. grallatorium NORDST. β forcipigerum LAGERH. Amerik. Desm. pag. 249, tab. XXVII, fig. 27. Diese Varietät unterscheidet sich von der Art durch die oft (nicht immer) vorkommende basale Erweiterung der Halb-

zellen und durch die beiden sternförmigen Warzen am Scheitel der Halbzellen. An der Basis ist die Varietät, wie die Hauptform, mit einem Kranz von kleinen Körnchen versehen. Diese Körnchen sind durch ein Versehen nicht auf meiner Figur l. c. gezeichnet. Eine intermediäre Form zwischen S. saltans Josh. und S. grallatorium Nordst. bildet vielleicht S. grallatorium Nordst. β ungulatum Wolle Desm. of U. S. pag. 136, tab. XLIV, fig. 17, 18. Eine nahestehende Form ist auch S. leptocladum Nordst. β cornutum Wille Sydam. Algfl. pag. 19, tab. I, fig. 39.

### 16. Staurastrum inconspicuum Nordst. 1873.

Sydligare Norges Desmidieer pag. 26, fig. 11 (Lunds Univ. Årsskr. tom. IX).

Seitdem diese Art bekannt wurde (1873) sind mehrere Staurastren beschrieben worden welche man, wie ich glaube, zu dieser Art rechnen muss. So ist z. B. S. refractum Delp. Desm. Subalp. pag. 138, tab. XI, fig. 7—9 nur durch einen schmaleren Isthmus und etwas grösseren Stacheln von ihr verschieden, und S. subrefractum Lem. Desm. Vosg. pag. 23, tab. I, fig. 3 nur durch das Fehlen der Stacheln. Eine Varietät, β crassum, ist von GAY Monogr. Conjug. pag. 68, tab. II, fig. 10, und eine andere, γ abbreviatum von Raciborski Desm. Polon. pag. 31, tab. XII, fig. 9 beschrieben. Eine nahestehende Art ist S. Haynaldii Schaarschm. Magyarh. Desm. pag. 272, fig. 18.

# 17. Docidium coronulatum Josh: 1885.

Burm. Desm. pag. 651, tab. XXV, fig. 16, 17.

Diese Form muss man wohl als eine Varietät, β birmense nob., von Pleurotænium Warmingii WILLE Sydam. Algfl. pag. 22, tab. I, fig. 44 ansehen, von welcher sie sich nur durch etwas unterhalb des Scheitels contrahirten Halbzellen unterscheidet. Mit P. coronulatum (GRUN.) ist sie nicht identisch; diese Art hat nämlich keine Granulationen an der Basis der Halbzellen.

18. Pleurotænium tessellatum (Josh. 1885) nob.

Docidium tessellatum Josh. Burm. Desm. pag. 650, tab. XXV, fig. 15.

Ob diese Art wirklich von Closterium verrucosum Bail. New Spec. of Americ. Desm. verschieden ist, ist schwer zu entscheiden, da Bailey's Figur ziemlich schematisch ist. Ganz dieselbe Form, mit punktirter Membran, habe ich in auf Cuba gesammelten Material gefunden (P. verrucosum Lagerh. Amerik. Desm. pag. 252). Docidium verrucosum Wolle Desm. of U. S. pag. 52, tab. X, fig. 4, 5 hat niedrigen, rectangulären Warzen bis zum Scheitel der Halbzellen. Bei P. tessellatum (Josh.) nob. sind die breiten Warzen am Scheitel der Halbzellen länglich und nur sehr schwach angedeutet. Vielleicht ist Arthrorhabdium moluccense Ehrenb. (Abh. d. K. Wiss. Akad. z. Berlin 1869, II, tab. II, fig. III, 13, a) mit dieser oder jener identisch.

#### Skänker till Vetenskaps-Akademiens Bibliothek.

(Forts. fr. sid. 532.)

London.

Transit of Venus 1882. Report of the committee appointed by the British government . . . Fol.

- British Association for the advancement of science.

Report of the 56:th meeting, Birmingham, 1886. 8:o.

Secretary of state in council of India.

Account of the operations of the great trigonometrical survey of India. Vol. 4A; 9. Dehra Dun 1886, 1883. 4:o.

Madras. Government observatory.

Results of observations of the fixed stars made with the meridian circle . . . 1862-1864. 1887. 4:o.

R. Osservatorio di Brera.

Pubblicazioni. N:o 32. 1887. 4:o.

Moskwa. Société Imp. des naturalistes.

Bulletin. Année 1887: N:o 2. 8:o.

München. K. Bayerische Akademie der Wissenschaften.

Abhandlungen. Mathem.-Phys. Classe. Bd. 15: Abth. 3; 16: 2. 1886— 1887. 4:o.

Jahrg. 1886: H. 3; 1887: 1. 8:o. Sitzungsberichte. Philos.-Philol.-Hist. »

1886: 4; 1887: 1-2. 8:o. >> V. BAUERNFEIND, C.M., Gedächtnissrede auf J. V. Fraunhofer. 1887. 4:o.

V. GIESEBRECHT, W., >> » L. v. RANKE. 1887. 4:0.

» C. T. v. Siebold. 1886. 4:o. HERTWIG, R., >>

Odessa. Société des naturalistes de la Nouvelle Russie.

Sapiski. T. 11: 2; 12: 1. 1887. 8:o.

Matem. Afd. T. 7. 1886. 8:o.

Ottawa, Geological and natural history survey of Canada.

Rapport annuel. Nouvelle série. Vol. 1 (1885). Texte & atlas. 8:o.

St. Petersburg. Den internationella polarkommissionen.

De internationella polarexpeditionernas observationer 1882/1883:

Bossekop. Th. 1. 1887. 4:o.

Godthaab. T. 2: L. 1. 1886. 4:o.

Sodankylä & Kultala. T. 2. 1887. 4:o.

Cap Horn. T. 3. 1887. 4:o.

Novaja Semlja. Th. 2. 1886. 4:0.

Kingua-Fjord & Süd-Georgien. Bd. 1—2. 1886. 4:o.

Jan Mayen. Th. 2: Abth. 1-2; 3. 1886. 4:o.

Toronto. Entomological society of Ontario.

Annual report. 17(1886). 8:o.

Utrecht. Provincial Utrechtsch genootschap van Kunsten en Wetenschappen.

Verslag van het verhandelnde in de algemeene vergadering 1886  $^{28}/_{9}$ . 8:0.

Aanteekeningen van het verhandelnde in de sectie-vergaderingen  $1886^{28}/_{9}$ . 8:0.

FRÆNKEL, S. Die Aramäischen Fremdwörter im Arabischen. Preisschrift. Leiden 1886. 8:o.

Washington. U. S. Geological survey.

Annual report. 6(1884/85). st. 8:o.

Wellington. Colonial museum.

New Zealand industrial exhibition, 1865: Official record. 1886. 8:o. Utgifvare och författare.

EGGERTZ, V. Samling af hans smärre afhandlingar. 14 st.

LAGERHEIM, G. Über die Süsswasser-Arten der Gattung Chætomorpha Kütz. Berl. 1887. 8:o.

Munthe, H. Iakttagelser öfver qvartära bildningar på Gotland. Sthm 1886. 8:o.

Olsson, P. Om myrornas lif. Föredrag. Östersund 1887. 4:o.

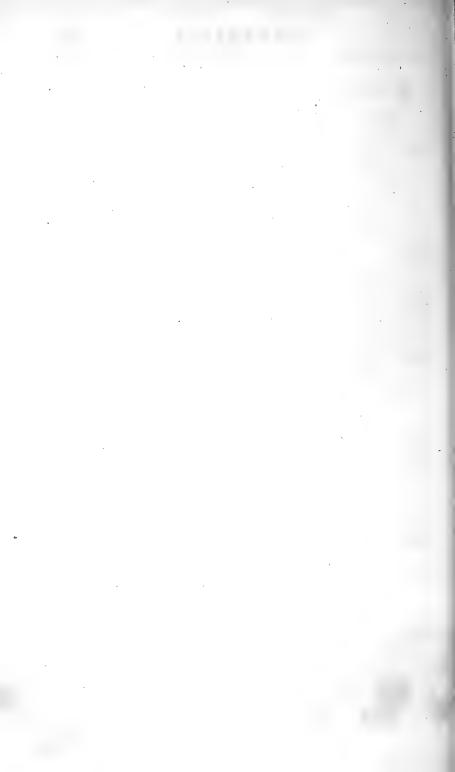
— Ett graffynd från vikingatiden vid Trusta i Rödöns socken, Jemtland. Sthm 1887. 8:o.

Warfvinge, F. W. Årsberättelse om Sabbatsbergs sjukhus. 8 (1886). 8:o. Darget, L. Des cubes solides, de leurs arêtes et de leurs racines numérales... Auch 1887. 4:o.

Folie, F. Douze tables pour le calcul des réductions stellaires. Bruxelles 1883. 4:0.

Hagen, & Holden, E. S. A catalogue of 1001 southern stars for 1850,0 from observations by Tacchini at Palermo 1867—1869. (Madison 1885.) 8:o.

SUNDMAN, G. Finlands fiskar målade efter naturen med text af J. A. Mela. H. 8. Hfors 1887. Fol.



# ÖFVERSIGT

AF

# KONGL. VETENSKAPS-AKADEMIENS FÖRHANDLINGAR.

Årg. 44.

1887.

Nº 9.

# Onsdagen den 9 November.

#### INNEHÅLL:

Öfversigt af sammankomstens förhandlingar	sid.	545.
BÄCKLUND, Bidrag till theorien för vågrörelsen i ett gasartadt medium.		
Fortsättning	))	549.
Arrhenius, Über additive Eigenschaften der verdünnten Salzlösungen		561.
Rosén, Sur la théorie de l'induction unipolaire	))	577.
Rosén, Quelques formules de l'électrodynamique		581.
Lindström, Om hyalotekit från Långban	>>	589.
Högrell, Bergjums fanerogamer i blomningsföljd	))	595.
SVEDMARK, Till frågan om bestämningen af plagioklasens natur i gabbron		
från Rådmansö	n	621.
Skänker till Akademiens bibliotek sidd, 547, 548, 576, 580, 588.	594.	620.

På tillstyrkan af komiterade antogs till införande i Akademinens Handlingar en af Lektorn N. J. Scheutz författad och inlemnad afhandling med titel: »Plantæ vasculares Jeniseenses inter Krasnojarsk urbem et ostium Jenisei fluminis hactenus lectæ».

Hr Edlund föredrog följande inlemnade uppsatser: 1:0) »Über additive Eigenschaften der verdünnten Salzlösungen», af Docenten S. Arrhenius\*; 2:0) »Sur la théorie de l'induction unipolaire», af Docenten A. Rosén\*; 3:0) »Quelques formules de l'électrodynamique», af densamme\*.

Hr WITTROCK dels meddelade en öfversigt af arbetenas och undervisningens fortgång under senaste året vid Bergianska trädgården, och dels redogjorde för innehållet af Lektor SCHEUTZ' ofvan nämnda af handling, samt meddelade en af Kyrkoherden B. Högrell insänd uppsats: »Bergjums fanerogamer i blomningsföljd»\*.

Hr Friherre Nordenskiöld dels öfverlemnade det med femte bandet afslutade arbetet: »Vegaexpeditionens vetenskapliga iakttagelser», och dels anmälde och refererade en uppsats af Amanuensen G. Lindström: »Om hyalotekit från Långban»\*.

Hr MITTAG-LEFFLER meddelade en uppsats af Docenten A. BERGER med titel: »Sur une généralisation des nombres et des fonctions de Bernoulli» (se Bihang till K. Vet.-Akad. Handl.).

Sekreteraren öfverlemnade till införande i Akademiens skrifter följande inlemnade uppsatser: 1:0) »Bidrag till theorien för vågrörelsen i ett gasartadt medium, fortsättning», af Professorn A. W. Bäcklund\*; 2:0) »Bidrag till kännedomen om Acridiodeernas yttre morfologi särskildt med hänsyn till de skandinaviska formerna», af Docenten B. Haij (se Bihang etc.); 3:0) »Till frågan om bestämningen af plagioklasens natur i gabbron från Rådmansö», af Geologen E. Svedmark\*.

Årsräntan å Wallmarkska donationsfonden skulle, fördelad i två lika lotter, öfverlemnas dels såsom belöning åt Docenten vid Upsala universitet A. BERGER för en af honom författad, i tidskriften Acta mathematica införd afhandling med titel: »Deduction de quelques formules analytiques d'un théorème élémentaire de la théorie des nombres», och dels såsom understöd åt Docenten vid Lunds universitet J. R. Rydberg för fortsatt idkande af studier inom atomtheorien i samband med grundämnenas periodiska system.

Efter förslag af komitén för Regnells zoologiska gåfvomedel beslöt Akademien att af samma medel för år 1888 anvisa följande understöd:

- till Professoren F. A. SMITTS förfogande 400 kr. såsom bidrag till bekostande af ritningars utförande vid Riksmusei Vertebrat-afdelning;
- till Professoren CHR. AURIVILLII förfogande för enahanda ändamål vid Riksmusei Entomologiska afdelning;
- åt Rektorn C. J. NEUMANN 400 kr. såsom reseundersöd för att under nästa sommar i Halle, Zürich och Padua studera der

befintliga samlingar af Acarider, äfvensom för att under tiden göra insamlingar af Acarider för Riksmuseum;

åt Docenten CARL BOVALLIUS återstoden, 468 kr. 82 öre, af den för ändamålet disponibla årsräntan af hithörande REGNELL'ska fond, för att sätta honom i tillfälle att under en del af år 1888 vid det Naturhistoriska Riksmuseets afdelning för lägre evertebrater fortsätta bearbetningen af exotiska amphipoder och isopoder.

Det Beskowska stipendiet, som äfven för instundande år borde tilldelas en vetenskapsidkare, som egnade sig åt någon af de physico-mathematiska vetenskaperna, beslöt Akademien öfverlemna åt Läroverksadjunkten Dr K. H. Sohlberg för anställande vid Akademiens fysiska kabinet af fortsatta undersökningar öfver luftens fuktighet i atmosferen.

Genom anställda val kallades till inländska ledamöter af Akademien: Generaldirektören och Chefen för statens jernvägstrafik Grefve Rudolf Cronstedt, Botanikern Filos. Doktorn Carl Fredrik Otto Nordstedt, Professorn i anatomi vid universitetet i Upsala Edvard Claes Herman Clason, samt f. d. Statsrådet och K. Landtbruks-Akademiens Direktör Pehr Jacob von Ehrenheim; och till utländska ledamöter: Professorn vid medicinska fakulteten i Paris, ledamoten af Franska Institutet Jean Martin Charcot, samt Professorn i Nationalekonomi vid universitet i Göttingen Georg Adolf Soetbeer.

Följande skänker anmäldes:

# Till Vetenskaps-Akademiens Bibliotek.

Stockholm. Helsovårdsnämnden.

Veckoöfversigt af Stockholms sanitära statistik. Årg. 9(1884): N:o 1—40; 42—51; 10(1885): N:o 1—24; 26—35; 37—47; 51—52. 4:o.

Berättelse om allmänna helsotillståndet i Stockholm af K. Linroth. Årg. 5(1882). 4:o.

Upsala. Meteorologiska observatorium.

Bulletin mensuel. Vol. 18(1886). 4:o.

Kristiania. K. Norsk meteorologisk Institut.

Jahrbuch. 1885. 4:o.

Batavia. Magnetical and meteorological observatory.

Observations. Vol. 6: Supplement; 7. 1886. 4:o.

Rainfall in the East Indian Archipelago. Year 17 (1885). 8:o.

Berlin. K. Preussisches meteorologisches Institut.

Ergebnisse der meteorologischen Beobachtungen. Jahr 1885. 4:o. Statistische Korrespondenz. Jahrg. 12(1886): N:o 3, 7, 11, 15, 20, 23, 27, 31, 35, 39, 43, 47. 4:o.

 Meteorologische Abtheilung des forstlichen Versuchswesens in Preussen.

Beobachtungsergebnisse der... forstlich-meteorologischen Stationen. Jahrg. 11 (1885): 1-12; 12 (1886): 1-12. 8:o.

Blue Hill. Mass. U. S. Meteorological observatory.

Results of the meteorological observations. 1(1885/86). 4:0.

Bombay. Government observatory.

Magnetical and meteorological observations. 1885. Fol.

Brief sketch of the meteorology of the Bombay presidency. 1885/86.

Bruxelles. Observatoire Royal.

Bulletin météorologique. Année 1886: N:o 1-31. Fol.

Budapest. Centralanstalt für Meteorologie und Erdmagnetismus. Jahrbücher. Bd. 15 (1885). 4:0.

Buenos Aires. Oficina meteorológica Argentina.

Anales. T. 5. 1887. 4:o.

Chemnitz. K. Sächsisches meteorologisches Institut.

Jahrbuch. Jahrg. 3 (1885). 4:o.

Decaden- und Monatsresultate aus den an 11 Stationen 2:r Ordnung angestellten meteorologischen Beobachtungen. 1886: 1-2; 4-12. Fol. Resultate der meteorologischen Beobachtungen, angestellt auf der Sternwarte Leipzig. Jahr 1884—1885. 8:o.

Clitheroe. Stonyhurst college observatory.

Results of meteorological and magnetical observations. Year 1886. 8:0.

Coimbra. Observatorio meteorologico e magnetico da universidade.

Observações meteorológicas. Anno 1885. Fol.

Dorpat. Meteorologisches Observatorium der Universität.

Meteorologische Beobachtungen. 1886: 1-12; 1887: 1-7. 8:o.

» Bd. 4. Ergänzungsheft: Weihrauch, K., Zwanzigjährige Mittelwerthe aus den meteorologischen Beobachtungen 1866—1885 für Dorpat. 1887. 8:o.

Edinburgh. Scottish meteorological society.

Journal. (3) Vol. 7: N:o 3. 1886. 8:o.

Fiume. K. K. Marine-Akademie.

Meteorologische Beobachtungen. Jahr 1886: 1-12. 8:0.

Genève et le Grand St. Bernhard. [Stations.]

Resumé météorologique. Année 1886. 8:0.

Habana. R. Colegio de Belen.

Observaciones magnéticas y meteorológicas. 1885: Trim. 4. Fol.

(Forts. å sid. 576.)

Öfversigt af Kongl. Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar 1887. N:o 9. Stockholm.

Bidrag till theorien för vågrörelsen i ett gasartadt medium.

(Forts. från Öfvers. af K. Vet.-Akad. Förh. 1887 N:o 6.)

## Af A. V. Bäcklund.

[Meddeladt den 9 November 1887 genom D. G. LINDHAGEN.]

Utvecklingarna i n:o 35, hvilka beträffa en trådformig kropp L, som förbinder två andra kroppar  $\Sigma_1$ ,  $\Sigma_2$  med hvarandra, af hvilka den första genomfares af förtunnade, den andra af förtätade vågor, förutsätta, att ytlagret till L hindrar alla vågorna derinnanför, särskildt de sammansatta vågorna från beröringsställena med  $\Sigma_1$  och  $\Sigma_2$ , att utbreda sig i rummet. För att det så skall vara, måste, hvarje gång en af de enkla vågorna passerar öfver en ytpartikel S1, denna föras i kontakt med de oändligt närbelägna ytpartiklar, som följa efter den, i vågens framskridningsriktning räknadt, och denna kontakt räcka en tid prop. mot  $o_0$ : a efter det den enkla vågen lemnat partikeln. [De sammansatta vågornas bredd är prop. mot  $\varrho_0$ , de enkla vågornas prop. mot  $\varrho_0 \sqrt{\varrho_0}$ . Men lossas kontakten redan en tid  $\varrho_0 \sqrt{\varrho_0}$ : a efter det vågen passerat, så, i stället för att rörelsen och trycket vid kontaktsställena med  $\Sigma_1$  och  $\Sigma_2$  fortplantas på det i n:0 35 å sid. 119 beskrifna viset, gå snarare bådadera, rörelse och tryck, fullkomligt förlorade för de partiklar  $S_1$ , som ligga på ändligt afstånd från nämnda ställen. Om L:s förhållande i så fall skall det följande handla.

43. Till en början vill jag antaga, att L, bildande en sluten ring med oändligt små tvärsnitt, — tvärsnittens diametrar prop. mot  $\sqrt{\varrho_0}$ , — genomfares i en bestämd riktning af förtun-

nade vågor, och att dessa följa hvarandra efter lika tidsförlopp prop. mot θ. Dessa vågor antagas hindras af en periodvis återkommande kontakt mellan ytpartiklarne att utbreda sig i rummet. Deras bredd sättes som förut prop. mot  $\varrho_0 \sqrt{\varrho_0}$ . Kontakten skall vara endast en tid  $\varrho_0 \sqrt{\varrho_0}$ : a åt gången<sup>1</sup>). De sammansatta vågor, som L:s inre partiklar utsända vid sina volumvariationer, kunna då ej, eftersom deras bredd är prop. mot  $\varrho_0$ , qvarhållas inom L af dess ytlager. Om nu inga andra enkla vågor, än de redan antagna förtunnade, finnas inom L, så kommer en partikel  $S_1$  derinom, att under tiden  $\epsilon$ , medan den hastigt utvidgar sig, hastigt förflytta sig i riktning motsatt mot de enkla vågornas framskridningsriktning, men sedan långsammare och mera likformigt fortsätta samma rörelse till dess den på nytt träffas af en enkel våg. Betraktom nämligen partiklarne i två tvärsnitt på ömse sidor om  $S_1$ , på afstånd derifrån prop. mot  $\varrho_0$ . Det ena tvärsnittets partiklar må heta  $a, b, c, \ldots$ ; det andras a', b', c', ...; och de förstnämnda tillhöra det tvärsnitt, som den enkla vågen passerar före S<sub>1</sub>. Är nu a en partikel, från hvilken en sammansatt våg kommer till  $S_i$  i omedelbart följe med den förtunnade vågen, så erhåller  $S_1$  deraf en attraktion åt a till. Bland partiklarne  $a', b', c', \ldots$  må c' vara en, från hvilken en sammansatt våg kommer till  $S_1$  först en tid prop. mot  $\theta$  efter det den bildades, och just när  $S_1$  träffas af en ny enkel våg. Häraf en (mindre) attraktion åt c' till2). Repulsionerna från  $b, c, \ldots$  upphäfvas, redan efter tider prop. mot  $\varepsilon$ , af repulsionerna från  $a', b', \ldots$  Tvärsnitt på längre afstånd från  $S_1$  upphäfva emellertid ej lika hastigt hvarandras repulsioner på samma  $S_1$ ; derför kan ej denna partikel efter sin utvidgning behålla den hastighet, som den erhöll ensamt af attraktionerna åt a till.

Vi räkna i det följande såsom om translationsrörelsen efter utvidgningen vore likformig. Den rörelsens hastighet kalla vi för h och anse, att mellan det konstanta h efter  $S_1$ :s utvidgning

<sup>1)</sup> För denna korta tids skull kan volumutvidgningen af en partikel ej, såsom i n:o 35, åstadkomma motsvarande volumsammandragning för en närliggande.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Obs. mindre attraktion, ty  $S_1c' > S_1a$ .

öfversigt af k. vetensk.-akad. förhandlingar 1887, N:o 9. 551

och tyngdpunktshastigheten under utvidgningen följande samband eger rum:

$$\int_{(\varepsilon)} h dt = \varkappa h \theta,$$

hvarest  $\varkappa$  är ett positivt tal och  $\theta$  perioden för  $S_1$ :s volumrörelse.

Hade L genomfarits af förtätade vågor i st. f. af förtunnade, så hade  $S_1$ :s tyngdpunktsrörelse blifvit enahanda, men i st. f. hastiga volumutvidgningar hade kommit hastiga volumsammandragningar<sup>1</sup>).

44. Med  $L_1^0$ ,  $L_1'$  vilja vi förstå två trådformiga ringar, som ligga hvarandra oändligt nära och af hvilka den första genomfares, såsom L nyss, af enbart förtunnade vågor i en bestämd riktning, den andra af enbart förtätade vågor i den motsatta riktningen. Vågorna i hvarje skara följa på hvarandra efter samma tider prop. mot  $\theta$ . Vi anse ock, att förtätningen är numeriskt densamma för alla vågorna och att  $L_1^0$ ,  $L_1'$  äro till sin konstitution fullkomligt lika hvarandra. Två partiklar i två af samma plan bildade tvärsnitt till  $L_1^0$  och  $L_1'$ , den ena,  $S_1^0$ , tillhörande den första, den andra,  $S_1'$ , tillhörande den andra kroppen, hafva då samma period för sina volumvariationer, men motsatta sådana variationer och äfvenledes motsatta tyngdpunktsrörelser.

Om då  $L_2^0$  och  $L_2'$  äro två andra kroppar af samma beskaffenhet som  $L_1^0$  och  $L_1'$  och med samma vågrörelse, men möjligen med annat värde för vågornas förtätning, samt  $S_2^0$ ,  $S_2'$  äro två (hvarandra oändligt närbelägna) partiklar till de båda kropparne, i två af samma plan bildade tvärsnitt, så kunna vi beräkna af n:0 32, med iakttagande af relationen (a), den verkan, som  $S_1^0$ ,  $S_1'$  utöfva på  $S_2^0$ ,  $S_2'$ . Dock nödgas vi på förhand göra den inskränkande betingelsen om de konstanta hastigheterna h, under tiderna  $\theta - \varepsilon$ , att desamma skola vara mycket små i förhållande till a, så att det endast undantagsvis inträffar,

<sup>1)</sup> L är ansedd hufvudsakligen rörformig, så att hvad som L:s partiklar absorbera af de enkla vågorna vid deras gång genom L, anses försvinnande litet i förhållande till hvad som qvarstår.

att två vågor från  $S_1$ , utskickade vid två dess hastigare volumändringar, passera öfver  $S_2$  under ett och samma tidsförlopp  $\theta^1$ ).

När vi så använda det i n:o 32 gifna uttrycket för den del af hastighetsfunktionen, som kommer från  $S_1$  och  $S_2$ , oaktadt dessapartiklar nu ej hålla sig oupphörligen oändligt nära sina jem-

) Äfven antages a ändligt, fastän mycket stort. Då nu äfven  $\varkappa$  antages ändligt, så måste vissa af hastigheterna under tiderna  $\varepsilon$  räknas för oändligt stora. Dock räsonneras då om dem som när de äro mindre än a. Man har nämligen, enligt n:o 18, bredden, b, af den våg, som uppkommer af en ändring af  $m_1$  under tiden dt, att, när den passerar öfver en punkt på afståndet r från  $S_1$ , vara numeriska värdet för  $(a-h\cos hr)dt$ , så att, när sistskrifna uttryck blir negativt, skall det skrifvas lika med -b. Man får dt' å sid. 348 lika med förhållandet mellan b och  $a+h'\cos h'R_{21}$ . Vågen får intet inflytande på  $S_2$ , när  $h'\cos h'R_{21}$  är negativt och dess numeriska värde är större än a, ty  $S_2$  kommer då icke att passeras af vågen. Vidare är att märka, att eljest, i fall en tid bortåt  $h\cos hR_{12} > a$ ,  $S_2$  kommer att passeras af vågorna från  $S_1$  i omvänd ordning, så att  $S_2$  öfverfares tidigast af den våg, som senast utsändes från  $S_1$ .

I stället för den å sidd. 349, 350 förda räkningen kunna vi begagna följande, som törhända är enklare. — Enär hastighetsfunktionen å sid. 347 antar i närheten af  $S_2$  värdet:

$$\begin{split} \mathbf{g} = & \frac{\mu_1^0}{R_{21}} + r' \bigg[ \cos r' X \frac{d}{dx_2} \bigg( \frac{\mu_1^0}{R_{21}} \bigg) + \ldots \bigg] + \frac{1}{2} \frac{r_2^3}{r'^2} \bigg[ \cos r' X \frac{d}{dx_2} \bigg( \frac{\mu_1^0}{R_{21}} \bigg) + \ldots \bigg] + \frac{m_2}{r'} + \ldots \\ \text{så erhålla vi} & - \iint p \cos r' X r'^2 d\omega dt', - \text{genom att sätta } p = - \varrho_0 \frac{d\mathbf{g}}{dt'}, \text{ hvarvid} \end{split}$$

$$\frac{dr'}{dt'} = 0$$
, — lika med

$$\varrho_0\!\!\int\!\!V_2\,\frac{d}{dt'}\!\!\left[\frac{d}{dx_2}\!\!\left(\!\frac{\mu_1^0}{R_{21}}\!\right)\right]\!\!dt'_\perp + \frac{1}{2}\varrho_0\!\!\left/V_2\,\frac{d}{dx_2}\!\!\left(\!\frac{\mu_1^0}{R_{21}}\!\right)\right,$$

d. ä.

$$\frac{3}{2} \varrho_0 \big/ V_2 \frac{d}{dx_2} \! \left( \frac{\mu_1^0}{R_{21}} \right) \, + \, 4 \pi \varrho_0 \! \int \! m_2 \, \frac{d}{dx_2} \! \left( \frac{\mu_1^0}{R_{21}} \right) \! dt' \; .$$

Det vill säga: X-komponenten af den rörelsemängd, som  $S_1$  meddelar åt  $S_2$ : under tidsförloppet  $\theta$  mellan två fixa tidpunkter  $t'_0$  och  $t'_1$ , blir lika med första derivatan af  $\Omega$  i afseende på  $x_2$ :

$$\varOmega = \frac{3}{2} \varrho_0 \!\!\!\! \int_{t_0'}^{t_1'} \!\!\!\! \frac{\mu_1^0}{R_{21}} + 4\pi \varrho_0 \!\!\!\! \int_{t_0'}^{t_1'} \!\!\!\! \frac{m_2 \mu_1^0}{R_{21}} \, dt' \, . \label{eq:gamma}$$

Och dt'hänför sig till  $d\mu_1$  på samma sätt här som på sid. 350.

Då i det följande  $V_2$  vid  $t_1'$  är lika med  $V_2$  vid  $t_0'$ , så blir  $-\frac{1}{2}\varrho_0 / V_2 u'$ 

lika med  $-\frac{1}{2}\varrho_0V_2\Delta u'$ , således försvinnande litet i förhållande till  $M_2\Delta u'$ , hvarest  $M_2$  är  $S_2$ :s massa. Derför är den nämnda, i  $S_2$ :s rörelsæeqvation uppträdande, termen nu att försumma.

vigtslägen, så är detta tillåtet derför, att genom hastighetsfunktionen i dess helhet, hänförande sig till samtliga partiklarne S i  $L_1^0$ ,  $L_1'$ ,  $L_2^0$ ,  $L_2'$ , blifva gränsvilkoren vid S uppfylda, — fastän vi taga  $S_1$ :s läge vid  $t_0$  (n:o 32) till centrum för r. Det följande  $R_{21}$  är nämligen afståndet från  $S_2$ :s position vid den tid, då en våg från  $S_1$  kommer till den, till denna  $S_1$ :s position vid den tid  $t_0$ , då vågen utsändes derifrån.

Enligt relationen (a) hafva vi att i stället för  $\varepsilon_1$ — $\varepsilon_0$ :s värde å sid. 350 använda det följande:

$$\varepsilon_1 - \varepsilon_0 = \frac{\varepsilon + \varkappa \, \frac{h}{a} \cos h R_{21} \theta}{1 + \frac{h'}{a} \cos h' R_{21}} \, , \label{epsilon}$$

och finna derför den rörelsemängd, som  $S_2^0$  erhåller under tiden  $\theta$  (som är tiden för en fullständig volumvariation) af  $S_1^0$  och  $S_1'$  tillsamman, bestämd genom:

(b) 
$$\frac{d\Omega'}{dx_2} *, \frac{d\Omega'}{dy_2} *, \frac{d\Omega'}{dz_2} *$$

som komponenter, när, med försummande af tredje potenserna af  $h:a,\ h':a$ :

(c) 
$$\Omega'_* = -8\pi \varrho_0 \times \frac{m_1 m_2}{R_{21}} \frac{h}{a} \cos h R_{21} (1 - \frac{h'}{a} \cos h' R_{21}) \theta$$
.

Genom att dividera uttrycken (b) med  $\theta$  fås komponenterna till (medelvärdet för) den kraft, som  $S_1^0$  och  $S_1'$  tillsamman utöfva på  $S_2^0$ . Den beror väsendtligen af h':s riktning. Den är att fatta som den kraft, som från  $S_1^0$  och  $S_1'$  uppstår, när  $S_2^0$  förflyttas och dess h' samtidigt på gifvet sätt ändrar sin riktning i rummet. Först när vi känna huru detta senare sker, kunna vi utföra de tecknade differentiationerna, för så vidt de beträffa vinkeln  $h'R_{21}$ . Se vidare n:o 46. I samma mening blifva komponenterna af den kraft, som  $S_1^0$  och  $S_1'$  utöfva på  $S_2'$ , dessa:

$$\frac{d\varOmega''}{dx_2}*,\,\frac{d\varOmega''}{dy_2}*,\,\frac{d\varOmega''}{dz_2}*\,,$$

hvarest

$$\Omega''_* = + 8\pi \varrho_0 \varkappa \frac{m_1 m_2}{R_{21}} \frac{h}{a} \cos h R_{21} (1 + \frac{h'}{a} \cos h' R_{21}).$$

45. Antag att  $L_1$ , samma rörformiga kropp som L i n:0 43, genomfares, förutom af de i nämda n:0 betraktade förtunnade vågorna, af förtätade vågor, som framgå i motsatt riktning mot de förra. Båda slagen vågor skola ha numeriskt samma förtätning och följa på hvarandra efter lika tidsförlopp prop. mot  $\theta$ . Hvarje partikel,  $S_1$ , inom  $L_1$  kommer då att skiftesvis utvidga och sammandraga sig, äfvensom att röra sig än i den ena, än i den andra af  $L_1$ :s längdriktningar.  $S_1$ :s rörelse under tiden för en dess fullständiga volumvariation fram och tillbaka är nämligen sammansatt af två, hvarandra motsatta rörelser af det i n:0 43 skildrade slaget.

Är  $L_2$  af samma beskaffenhet som  $L_1$  och blir det fråga om att beräkna  $L_1$ :s verkan på  $L_2$ , så är först följande att märka. Om  $S_2$  är en partikel i  $L_2$ , hvilkens båda hastigare, närmast på hvarandra följande volumvariationer uppstå efter en tidsskilnad  $\theta$  lika med hälften af perioden för en  $S_2$ :s fullständiga volumvariation fram och tillbaka, och om  $S_1$ ,  $S_1$  äro två hvarandra oändligt närbelägna partiklar i  $L_1$ , hvardera af den för  $S_2$  nu antagna beskaffenheten, men (samtidigt) stadda i motsatta volumvariationer, samt två vågor från två, till tecknet motsatta, volumvariationer af dessa partiklar komma till  $S_2$  vid precis samma tidpunkt, så erhåller denna  $S_2$  af  $S_1$  och  $S_1$  tillsamman, under det tidsförlopp  $\theta$ , som innehåller nämnda tidpunkt och som börjat vid en hastig utvidgning af  $S_2$ , en rörelsemängd med just (b), (c) till komponenter.

Nu är väl sant, att icke alla partiklar i  $L_2$  äro af samma karakter som  $S_2$ . Ej heller kan man uppdela  $L_1$  uteslutande i partikelpar, som stå till en gifven  $S_2$  i sådant förhållande som  $S_1$ ,  $S_1'$  nyss. Men gäller det att nämna en rörelse, som kan tjena som medelvärde för  $L_1$ :s och  $L_2$ :s partiklars rörelse, en rörelse, från hvilken somliga partiklars lika mycket afviker åt det ena som lika många andras åt det andra hållet, så blir det den här för  $S_2$  antagna rörelsen. Likaså, när det gäller  $L_1$ :s verkan på  $L_2$ , bör till hvarje partikel  $S_1$ , som sänder en sammansatt våg öfver  $S_2$ , tänkas en oändligt närbelägen  $S_1'$ , som

sänder en motsatt, sammansatt, våg öfver samma  $S_2$ , och vidare kan, af symmetriskäl, ingen bestämd tidsskilnad för dylika vågors ankomst till  $S_2$  fixeras. Derför blir den kraft, som  $L_1$  utöfvar på en partikel  $S_2$  (med medelrörelse) i  $L_2$ , under tiden  $\theta$  från partikelns hastiga utvidgnings till dess hastiga sammandragnings början, i medeltal en kraft med komponenterna:

(d) 
$$\frac{dW'}{dx_2} *, \frac{dW'}{dy_2} *, \frac{dW'}{dz_2} *,$$

hvarest

$$W_{\,*}' = -\, 8\pi \varrho_0 \mathbf{z} \sum \frac{m_1 m_2}{R_{21}} \frac{h}{a} \cos\, h R_{21} \Big( 1 - \frac{h'}{a} \cos\, h' R_{21} \Big) \,, \label{eq:W_*}$$

med försummande af tredje potenserna af h:a, h':a. Summeringstecknet beträffar  $L_1$ :s samtliga  $S_1$  (eller ock  $S'_1$ ). Resultaten af differentiationerna bero af hvad förhållande h':s riktning har till  $S_2$ :s läge i rummet.

46. Skrifva vi

$$\sqrt{2\pi} \varrho_0 z \, m_1 \, rac{h}{a} = i ds \, ,$$

och förstå med ds ett bågelement af  $L_1$ :s längdaxel, förbindande två på hvarandra följande  $S_1$  och räknadt positivt i den riktning, hvari de förtätade vågorna framgå, så blir

$${W'}_* = 4\sqrt{2\pi\varrho_0}\mathbf{x}\,m_2rac{h'}{a}i\!\!\int\!\!\cos\,Rh'\,\cos\,Rdsrac{ds}{R}\,,$$

när integrationen utföres öfver  $L_{\rm I}$ :s längdaxel i den nämnda riktningen.

Häraf följer, att, om  $L_2$  förflyttas och deformeras oändligt litet, utan att storleken af  $m_2$  och h' ändras, och dervid partiklarne  $S_2$  och  $S'_2$ , — oändligt nära hvarandra, men i motsatta volumvariationer, — beskrifva vägstycken  $(\delta x_2, \, \delta y_2, \, \delta z_2)$ ,  $(\delta x'_2, \, \delta y'_2, \, \delta z'_2)$ , så komma de krafter, med hvilka  $L_1$  verkar på  $L_2$ , att uträtta arbetet

$$\sum \left(\frac{dW'}{dx_2} * \delta x_2 + \ldots + \frac{dW'}{dx'_2} * \delta x'_2 + \ldots\right),\,$$

kortare

$$\delta W_{\star}^{"}$$

lika med ändringen, under förflyttningen i fråga, af  $W_{\star}'' = \Sigma W_{\star}'$ , denna summa bildad af samtliga mot de särskilda partiklarne  $S_2$  och  $S_2'$  i  $L_2$  svarande  $W_{\star}'$ .

I det vi sätta

$$\sqrt{2\pi\varrho_0\varkappa}\,m_2rac{h'}{a}=i'ds',$$

och med ds' förstå ett bågelement af  $L_2$ :s längdaxel mellan två på hvarandra följande (till volumvariationerna lika)  $S_2$ , detta element räknadt positivt i den riktning, hvari de förtätade vågorna framgå, erhålla vi:

$$W'_{\star} = 8ii' \iint \cos R ds \cos R ds' \frac{ds ds'}{R},$$

Denna funktion kan äfven, på grund af formeln:

$$R\frac{d^2R}{dsds'} = \cos Rds \cos Rds' - \cos (ds ds'),$$

skrifvas under F. E. NEUMANNS form:

$$8ii' \iint \cos(ds\,ds') \frac{dsds'}{R}$$

för två slutna elektriska strömmars potential i afseende på hvarandra.

Derför kunna vi tyda hvad här senast nämnts om kraftarbetet på  $L_2$  sålunda:  $L_1$  och  $L_2$  verka så på hvarandra som om de genomflötes af två konstanta elektriska strömmar med intensiteterna i, i', båda framgående i de förtätade vågornas framskridningsriktning<sup>1</sup>). — På samma vis komma också ringparen  $(L_1^0L_1')$  och  $(L_2^0L_2')$  i n:o 44 att förhålla sig till hvarandra.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Den sats, som innehålles i sista noten till n:o 41, är ett korollarium af ofvanstående. Med n:o 41 har den egentligen intet samband, ty vågornas banor omkring cylinderaxeln kunna ej jemföras med de i nämnda n:o betraktade trådformiga L. Hvar och en af dessa L förutsätter nämligen två kroppar  $\Sigma_1$  och  $\Sigma_2$ , som utskicka de enkla vågorna; äfven förutsättes, att kontakten mellan ytpartiklarne hindrar de sammansatta vågorna från  $\Sigma_1$  och  $\Sigma_2$  att bryta genom L:s väggar. Jfr. inledningen till föreliggande uppsats. Obs. ock den här i slutet gifna rättelsen till n:o 32.

x är ansedt vara detsamma för alla kroppar.

47. Vid  $L_2$ :s förflyttning uppstå äfven andra krafter från  $L_1$ , såsom framgår af den följande behandlingen af frågan om  $L_1$ :s verkan på  $L_2$ , när båda dessa kroppar hafva translationsrörelser med konstanta hastigheter H, H'. Vi begagna oss af samma uttryck för hastighetsfunktionen som i n:o 36, med den enda skilnaden, att, när h' icke är noll (såsom i n:o 36 var fallet), skrifves för  $\mu_2$ :

$$\mu_2 = \frac{m_2}{1 - \frac{h'}{a} \cos h' r'} \cdot$$

Såsom centra för r, r' fungera  $S_1$ :s,  $S_2$ :s lägen vid tiden t. Skälet härtill hemta vi af n:o 21. Der är visadt, att så skall det vara, om H och H' äro konstanta och gå utåt sammanbindningslinien  $R_{21}$ . Men när H och H' hafva någon annan riktning, är följande att märka. Hastighetsfunktionens stränga uttryck vid tiden t måste lemna punkterna S, der dessa finnas vid t, såsom oändlighetspunkter. Således måste dessa punkters lägen vid t på visst sätt uppträda som vågcentra, och, när H, H' äro konstanta, blir det då i full enlighet med n:o 21 som vi sätta för hastighetsfunktionen det i n:o 36 angifna uttrycket, såsom satisfierande alla dithörande vilkor.

Vi få på detta vis  $L_1$ :s verkan på en partikel  $S_2$  i  $L_2$ , under tiden från denna partikels hastigare volumutvidgnings till dess hastigare volumsammandragnings början, uttryckt genom en kraft af formeln (d), när  $W'_*$  term för term multipliceras med

$$\frac{1 + \frac{H}{a}\cos HR_{21}}{1 + \frac{H'}{a}\cos H'R_{21}}$$

Komponenterna af kraften i fråga blifva således

(e) 
$$\frac{d\overline{W}}{dx_2} *, \frac{d\overline{W}}{dy_2} *, \frac{d\overline{W}}{dz_2} *,$$

hvarest

$$\overline{W}_* = -4\sqrt{2\pi\varrho_0\varkappa}\,m_2i\!\!\int\!\!\left(\frac{H}{a}\cos HR - \frac{H}{a}\cos H'R - \frac{h'}{a}\cos h'R\right)\cos Rds\frac{ds}{R}\,,$$

Den kraft, som  $L_1$  utöfvar på  $S_2$  under samma tid, tiden från  $S_2$ :s hastigare volumsammandragnings till dess hastigare volumutvidgnings början, får

(f) 
$$\frac{d\overline{W'}}{dx_2} *, \frac{d\overline{W'}}{dy_2} *, \frac{d\overline{W'}}{dz_2} *$$

till komponenter, när

$$\overline{W'_*} = + 4 \sqrt{2 \pi \varrho_0 \varkappa} m_2 i \int \left( \frac{H}{a} \cos HR - \frac{H'}{a} \cos H'R + \frac{h'}{a} \cos h'R \right) \cos R ds \frac{ds}{R} \,.$$

Här har h' ständigt samma riktning i rummet.

När h'=0, kommer kraften (f) att blifva till storlek lika med, men till riktning motsatt mot kraften (e). Partiklarne  $S_2$ ,  $S_2'$  måste således råka i motsatta rörelser utåt  $L_2$ :s längdaxel. Man finner äfven, liksom i n:o 36, att ett ensamt partikelpar  $(S_1, S_1)$  af  $L_1$ , medan två vågor från partikelparet, vågorna till tecknet hvarandra motsatta, passera öfver  $S_2$ , får anses meddela denna S2 en hastig rörelse, hvilken dock redan vid passagetidens slut är delvis upphäfd, så att efteråt  $S_2$  rör sig långsammare och ändock åt samma håll som förr. Alltså, partiklarne i  $L_2$ erhålla af  $L_i$  en rörelse, sammansatt af flera af samma karakter som den som antogs i n:o 45 finnas för S,. Men rörelsen i n:o 45 erbjöd en viss likhet med den elektriska strömningen. Nyss förda utveckling har ock en slående likhet med en passage i theorien för en elektrisk strömnings induktion i en sluten ledare  $(L_2)$  genom en annan elektrisk ström, hvilkens bana  $(L_1)$ är i rörelse.

En strömning af samma karakter som strömningen i  $L_2$ , fast med annan riktning, erhöll L' i n:0 36 genom den derstädes betraktade L. Denna senares partiklar antogos besitta den i n:0 35 angifna rörelsen; den här ofvan betraktade  $L_1$ :s partiklar åter rörelsen i n:0 45.

48. Innan jag slutar denna uppsats, bör jag närmare förklara min mening med det i n:o 42 fälda yttrandet, att man för beräkning af ett partikelaggregats verkan på en partikel $S_1$  må sammanfatta partiklarne i ytelementer af den i noten till n:o 37

anmärkta karakteren. — Drag genom det gifna partikelaggregatet en serie ytor, som gå två och två på afståndet og från hvarandra och som äro så beskaffade, att de af aggregatets partiklar, hvilka ligga på en och samma yta, samtidigt utföra sina hastigare volumändringar. Drag derefter en kon eller pyramid  $\operatorname{med} S_1$  som spets och med ett sådant ytelement på en af de angifna ytorna till bas, hvilket består af  $1: \sqrt{\rho_0}$  rader af  $1: \sqrt{\rho_0}$ partiklar i hvarje rad, från hvilka vågor utgä, som träffa  $S_1$ successive från tiden θ:s början till dess slut. Den del af aggregatet, som af en dylik pyramid afskäres, uppdela vi igen i volumelementer, hvarje volumelement genomskuret af  $1: \sqrt{\varrho_0}$  på hvarandra följande af de nämnda ytorna och begränsadt af två af dem. Så härleda vi verkan af ett dylikt volumelement genom följande betraktelser. Volumelementet är sammansatt af  $1: \sqrt{\rho_0}$  ytelementer, tillhörande lika många af de nämnda nyss uppdragna ytorna. Nu veta vi, att ett ytelement, af hvars  $1: \sqrt{\rho_0}$  partikelrader två rader, t. ex. den första och den sista raden, utskicka vågor, som äro vid S, någon tid medan denna partikel är inbegripen i sin hastigare volumändring, icke utöfvar någon verkan alls på  $S_1$ . Detta bevisas af räkningen i n:o 30, när den tillämpas på ifrågavarande ytelement. Ett ytelement deremot, af hvars vågor endast de från en partikelrad äro öfver S<sub>1</sub>, medan den är stadd i sin hastigare volumändring, utöfvar på densamma en kraft (n:o 30):

$$-2\pi \varrho_0 \frac{m_1 m_2}{R^2} \frac{1}{\varrho_0},$$

och ett ytelement, som ej har någon af sina vågor passerande  $S_1$  under dess hastigare volumändring, verkar med en kraft:

$$= 4\pi \varrho_0 \frac{m_1 m_2}{R^2} \frac{1}{\varrho_0}.$$

I det vi antaga, att i medeltal det finnes i volumelementet lika många ytelementer af hvarje af dessa tre slag, sätta vi kraften från volumelementet lika med 560 bäcklund, vågrörelsen i ett gasartadt medium.

$$- 2\pi \varrho_0 \frac{m_1 \Sigma m_2}{R^2},$$

när vi låta summeringstecknet gälla volumelementets samtliga partiklar; — d. ä. som om volumelementet i fråga bestode af ytelementer af karakteren i n:o 30, 37.

#### Rättelse.

Öfvers. 1886 N:0 10 sid. 353 rad 5 ofvanifr. I st. f. h':s läs: - h':s.

Öfversigt af Kongl. Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar 1887. N:o 9. Stockholm.

# Ueber additive Eigenschaften der verdünnten Salzlösungen.

Von Svante Arrhenius.

[Mitgetheilt den 9 November 1887 durch E. Edlund.]

In einem vorigen Aufsatz<sup>1</sup>) habe ich gezeigt, wie beide die von RAOULT beobachteten Erniedrigungen der Gefriertemperatur des Wassers durch Zusatz von fremden Körpern und die Grösse der von verschiedenen Verfassern beobachteten Leitungsvermögen elektrolytischer Wasserlösungen in sehr einfacher Weise durch die Annahme einer in vielen Fällen sehr weit gehenden Dissociation der elektrolytischen Moleküle in ihre Ionen erklärt werden können. Ich will jetzt einige Folgerungen aus den in der genannten Abhandlung befindlichen Ziffern der Akademie vorlegen.

Bei der in der angeführten Abhandlung gemachten Berechnung des isotonischen Koefficienten i (nach VAN T'HOFF) habe ich stillschweigend angenommen, dass die inaktiven Moleküle als einfache Moleküle und nicht vereint in grösseren Molekularkomplexen in der Lösung vorkommen. Der Ausgang dieser Berechnung (d. h. die Ziffern der letzten Kolumne) verglichen mit den Resultaten der direkten Beobachtung (die Ziffern der vorletzten Kolumne) zeigt, dass im allgemeinen diese Voraussetzung vollkommen gerechtfertigt ist. In entgegengesetztem Falle würden natürlich die Ziffern der vorletzten Kolumne kleiner als diejenigen der letzten Kolumne ausgefallen sein. Eine Ausnahme, wo dies Letzte ohne Zweifel stattfindet, bildet die Gruppe der Sul-

<sup>1)</sup> Öfversigt af K. Sv. Vet.-Akad:s Förhandl. 1887 N:o 6 p. 405.

fate der Magnesiumreihe (MgSO<sub>4</sub>, FeSO<sub>4</sub>, CuSO<sub>4</sub>, ZnSO<sub>4</sub> und CdSO<sub>4</sub>) ebenso wie Kadmiumjodid. Um dies zu erklären könnte man annehmen, dass die inaktiven Moleküle dieser Salze sich wirklich theilweise untereinander verbinden. Zu dieser Annahme wurde bekanntlich auch HITTORF1) für CdJ, durch die grosse Veränderlichkeit der Wanderungszahlen der Ionen geführt. Und wenn man seine Tabelle über Wanderungszahlen näher ansieht, findet auch eine ungewöhnlich grosse Änderung dieser Zahlen statt für die drei von den obengennanten Sulfaten (MgSO4, CuSO4 und ZnSO4) die er untersucht hat. Es ist wohl also sehr wahrscheinlich, dass die genannte Erklärung auch für diese Salze zutrifft. Bei den anderen Salzen muss man aber annehmen, dass Doppelmoleküle nur in sehr geringem Grade vorkommen. Jetzt erübrigt es noch mit ein Paar Worten die Gründe anzudeuten, welche frühere Verfasser zur Annahme vom allgemeinen Vorkommen komplexer Moleküle in Lösungen veranlasst haben.

Da im allgemeinen im gasförmigen Zustande die Körper aus einfachen Molekülen (nach dem Avogadro'schen Gesetze) bestehen, und da oft in der Nähe des Kondensationspunktes eine kleine Zunahme der Dichtigkeit des Gases vorkommt, welche eine Bindung der Moleküle andeutet, so wollte man in der Änderung des Aggregatzustandes eine noch viel weiter gehende solche Bindung sehen, d. h. man nahm an, dass die Flüssigkeitsmolekülen im allgemeinen nicht einfach sind. Die Richtigkeit dieser Schlussweise will ich hier nicht anfechten. Es ist aber eine grosse Verschiedenheit, wenn diese Flüssigkeit in einer anderen aufgelöst ist (z. B. HCl in Wasser). Denn wenn man annimmt, dass durch die Verdünnung die von Anfang an inaktiven Moleküle in aktive übergehen, indem die Ionen von einander gewissermassen getrennt werden, was natürlich mit einem grossen Aufwand von Energie vereint ist, so bietet es keine Schwierigkeit auch die Annahme zu machen, dass die Molekülarkomplexe bei Mischung mit Wasser sich zum aller grössten Theil auflösen,

HIFTORF: POGG. Ann. 106 pp. 547 und 551 (1859). WIEDEMANN'S Elektricität Bd. 2 p. 584.

wozu jedenfalls nicht besonders viel Arbeit nöthig ist. Ausserdem hat man 1) in dem Umstande einen Beweis für die Existenz von Molekularkomplexen sehen wollen, dass bei der Verdünnung von Lösungen Wärme verbraucht wird. Aber, wie gesagt, dies kann auch auf die Aktivirung der Moleküle geschrieben werden. Weiter wollen einige Chemiker, um die konstante Valenz aufrecht zu halten, Molekularkomplexe worin die überflüssigen Valenzen sich sättigen, annehmen<sup>2</sup>). Die Lehre von der konstanten Valenz ist aber so viel bestritten, dass man kaum darauf einige Schlüsse bauen darf. Die so gewonnenen Schlüsse, dass z. B. Chlorkalium die Formel (KCl), haben würde, sucht auch L. MEYER in der Weise zu stützen, dass z. B. KCl viel weniger flüchtig als HgCl, ist, obgleich jenes viel kleineres Molekulargewicht als dieses besitzt. Um nicht davon zu sprechen, wie schwach theoretisch ein solches Argument begründet ist, so gilt dieser Schluss offenbar nur für die reinen Körper, nicht für die Lösungen. Es sind noch mehrere Gründe von L. MEYER für die Existenz von Molekularkomplexen angeführt, z. B. dass NaCl langsamer diffundirt als HCl3), was aber auf der wahrscheinlich grösseren Reibung (nach elektrolytischen Bestimmungen) des Na als des H gegen Wasser zurückzuführen ist. Es genügt aber L. MEYER's eigene Worte anzuführen »So unvollständig und unsicher alle diese verschiedene Anhaltspunkte für die Ermittelung der Molekulargewichte im tropfbaren Zustande auch jetzt noch sind, so lassen sie uns doch hoffen, dass es künftig möglich sein werde die Grösse der Molekeln...zu ermitteln.»4) Das VAN T'HOFF'sche Gesetz giebt aber ganz feste Anhaltspunkten, und diese zeigen, dass in den aller meisten Fällen die Anzahl von Molekularkomplexen in Lösungen zu vernachlässigen ist, in einigen Fällen aber und gerade denjenigen, aus welchen man

<sup>1)</sup> OSTWALD: Lehrbuch d. allg. Chemie I p. 811. L. MEYER: Moderne Theorien der Chemie p. 319 (1880).

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) L. Meyer: l. c. p. 360.

<sup>3)</sup> L. MEYER: l. c. p. 316.

L. MEYER: l. c. p. 321. Das van T'Hoff'sche Gesetz liefert, wie früher gezeigt, diese Möglichkeit.

früher die Gründe für eine Annahme von Molekularkomplexen gezogen hat¹), bestätigen sie, dass solche wirklich existiren. Damit sei nicht die Möglichkeit geläugnet, dass solche Molekularkomplexe auch in den Lösungen von anderen Salzen — und besonders in koncentrirten Lösungen — existiren; in Lösungen von solcher Verdünnung, wie die von RAOULT untersuchten, sind sie aber im allgemeinen in genügend geringer Quantität vorhanden um ohne merkbaren Fehlern in unsereren vorigen Rechnungen vernachlässigt werden zu können.

Die meisten Eigenschaften der verdünnten Salzlösungen sind so genannter additiver Natur. Mit anderen Worten, diese Eigenschaften (in Ziffern ausgewerthet) können als eine Summe von den Eigenschaften der Theile der Lösung (des Lösungsmittels und der Theile der Moleküle, welche faktisch mit den Ionen zusammenfallen) angesehen werden. Z. B. das Leitungsvermögen einer Salzlösung kann als die Summe von dem Leitungsvermögen des Lösungsmittels (in den meisten Fällen gleich Null), des positiven Ionen und des negativen Ionen angesehen werden<sup>2</sup>). In den meisten Fällen kontrollirt man dies in der Weise, dass man zwei Salze (z. B. von K. und Na) mit einer Säure (z. B. HCl) mit zwei entsprechenden Salzen derselben Metalle (K und Na) mit einer anderen Säure (z. B. HNO3) vergleicht. Dann ist die Eigenschaft des ersten Salzes (KCl) minus der Eigenschaft des zweiten Salzes (NaCl) gleich der Eigenschaft des dritten Salze (KNO<sub>2</sub>) minus der Eigenschaft des vierten Salzes (NaNO<sub>3</sub>).

Dies gilt in den meisten Fällen für mehrere Eigenschaften, wie Leitungsvermögen, Gefrierpunkts-Erniedrigung, Refraktionsäquivalent, Neutralisationswärme etc., die wir kürzlich im Folgenden behandeln wollen. Dieser Umstand findet seine Erklärung durch die in meiner vorigen Arbeit bewiesene, beinahe vollständige Dissociation der meisten Salze in ihren Ionen. Wenn ein Salz (in wässeriger Lösung) vollkommen in seine Ionen gespaltet ist, so müssen natürlich die meisten Eigenschaften dieses Salzes sich

<sup>1)</sup> HITTORF: l. c. OSTWALD'S Lehrbuch I. p. 816.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Kohlrausch: Wied. Ann. 6 p. 167 (1879)

als eine Summe von den Eigenschaften der Ionen ausdrücken lassen, indem die Ionen von einander in den meisten Fällen unabhängig sind, und jedes Ion also eine karakteristische Eigenschaft besitzt, das entgegengesetzte Ion, mit welchem es vorkommt, sei von beliebiger Natur. In den Lösungen, welche wir thatsächlich untersuchen, ist wohl niemals vollkommene Dissociation erreicht, und die obige Begründung ist daher nicht streng gültig. Wenn man sich aber zu solchen Salzen hält, welche (wie beinahe ausnahmslos die Salze von starken Basen mit starken Säuren) zu 80 oder 90 Procent dissociirt sind, so wird man im allgemeinen nicht all zu grosse Fehler begehen, indem man die Eigenschaften berechnet unter Annahme, dass die Salze vollkommen in ihre Ionen gespaltet sind. (Dies gilt offenbahr nach der Tabelle meiner vorigen Arbeit auch für die starken Basen und Säuren Ba(OH)2, Sr(OH)2, Ca(OH)2, LiOH, NaOH, KOH, TIOH und HCl, HBr, HJ, HNO<sub>3</sub>, HClO<sub>3</sub> und HClO<sub>4</sub>). Es giebt aber eine andere Gruppe von Körpern, die bei den meisten bisherigen Untersuchungen eine untergeordnete Rolle gespielt haben, und die sehr weit von vollkommener Dissociation auch in verdünnten Lösungen entfernt sind, wie z. B. nach der genannten Tabelle die Salze HgCl<sub>2</sub> (und andere Hg-salze), CdJ<sub>2</sub>, CdSO<sub>4</sub>, FeSO<sub>4</sub>, MgSO<sub>4</sub>, ZnSO<sub>4</sub>, CuSO<sub>4</sub> und Cu(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, die schwachen Basen und Säuren, wie H<sub>3</sub>N und die verschiedenen Amine, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>S, B(OH)<sub>3</sub>, HCN, Ameisen-, Essig-, Butter-, Wein-, Aepfel- und Milch-säure. Die Eigenschaften dieser Körper müssen im allgemeinen nicht von derselben (additiven) Natur sein wie diejenige der vorigen Gruppe, was sich auch, wie wir im Folgenden zeigen werden, vollkommen bestätigt. Natürlich giebt es eine Masse von Übergangsgliedern zwischen diesen beiden Gruppen wie die genannte Tabelle auch zeigt. Es sei hier auch erwähnt, dass mehrere Verfasser, die, in Anbetracht der beinahe überall vorkommenden additiven Eigenschaften der Körper der ersten Gruppe, die unvergleichlich öfter als die zweite in Untersuchung gezogen worden ist, zur Annahme von einer gewissen vollkommenen Dissociation der Salze in ihre Ionen (Radikalen)

geführt worden sind 1). Da aber, von chemischer Seite gesehen, kein Grund vorhanden war, wesswegen die Salzmoleküle in einer ganz bestimmten Weise (in ihre Ionen) zerfallen würden, und übrigens die Chemiker aus gewissen, hier nicht näher zu besprechenden, Gründen gegen das Vorkommen von sogenannten ungesättigten Radikalen (unter welcher Rubrik die Ionen geführt werden müssen) so lange als möglich gekämpft haben, und da man übrigens nicht läugnen kann, dass die Gründe für eine solche Annahme etwas wackelnd2) waren, so hat die Annahme von einer vollkommenen Dissociation bisher keinen rechten Anklang gefunden. Die genannte Tabelle zeigt auch, dass die Aversion der Chemiker gegen die geforderte vollkommene Dissociation nicht ohne einer gewissen Berechtigung gewesen ist, indem bei den thatsächlich angewandten Verdünnungen die Dissociation niemals vollständig, sogar für eine grosse Menge von Elektrolyten (die zweite Gruppe) relativ unbedeutend, ist.

Nach diesen Bemerkungen gehen wir zu den speciellen Fällen, in welchen additive Eigenschaften vorkommen, über.

1) Die Neutralisationswärme in verdünnten Lösungen. Bei der Neutralisation einer Säure mit einer Basis werden die Energien dieser beiden Körper in Form von Wärme frei, dagegen eine gewisse Wärmemenge gebunden, die aus den des gebildeten Wassers und Salzes (Ionen) besteht. Bezeichnen wir die Energien mit gebogenen Klammern für die übrigen Körper, von den für die Deduktion es gleichgültig ist, ob sie als Ionen vorkommen oder nicht, und mit eckigen Klammern diejenigen der Ionen, wobei immer die Energien in verdünnter Lösung zu rechnen sind. Um ein Beispiel zu nehmen, so werden (unter vorläufiger Annahme von vollständiger Dissociation der Salze) bei den Neutralisationen von NaOH mit ½H2SO4(1) und HCl(2), und von KOH mit ½H2SO4(3) und HCl(4) (alles in äquivalenten Mengen) folgende Wärmemengen frei:

Valson: C. R. 73, 441 (1871), 74, 103 (1872), Favre und Valson: C. R. 75, 1033 (1872). Raoult: Ann. d. ch. et d. phys. [6], 4, 426 (1885).

<sup>2)</sup> Über die verschiedenen Hypothesen von Raoult, vgl. l. c. p. 401.

öfversigt af K. vetensk.-akad. förhandlingar 1887, N:o 9. 567

$$(NaOH) + \frac{1}{2}(H_2SO_4) - (H_2O) - [Na] - \frac{1}{2}[SO_4]$$
 (1)

$$(NaOH) + (HCl) - (H_2O) - [Na] - [Cl]$$
 (2)

$$(KOH) + \frac{1}{2}(H_2SO_4) - (H_2O) - [K] - \frac{1}{2}[SO_4]$$
 (3)

$$(KOH) + (HCl) - (H2O) - [K] - [Cl]$$
 (4)

Offenbar ist (1)-(2)=(3)-(4). Dies unter Annahme von vollkommener Dissociation der Salze. Wie oben angedeutet gilt dies angenähert in den praktisch vorkommenden Fällen. (Dies ist um so mehr der Fall, da die Salze, die am weitesten von vollkommener Dissociation entfernt sind — hier  $\mathrm{Na_2SO_4}$  und  $\mathrm{K_2SO_4}$  — ungefähr gleich viel gespaltet sind, wodurch der in beiden Gliedern der letzten Gleidung vorkommende Fehler ungefähr gleich gross ist; ein Umstand, wodurch die additiven Eigenschaften häufiger vorkommen, als man anderenfalls vermuthen könnte.) Folgende kleine Tabelle (p. 568) zeigt dass bei der Neutralisation starker Basen und starker Säuren die additiven Eigenschaften deutlich hervortreten. Bei den Salzen von schwachen Basen mit schwachen Säuren ist dies nicht mehr der Fall, weil sie wahrscheinlich von dem Wasser theilweise zersetzt sind.

Wie man aus den in Klammern eingeschlossenen Ziffern (die Differenz zwischen der betreffenden Wärmeentwickelung und der entsprechenden für das Chlorid resp. Bromid und Jodid darstellt) ersieht, sind sie in jeder Vertikalkolumne einigermassen konstant, wenn man die letzten Kolumnen vernachlässigt. Dies hängt sehr nahe mit der sogenannten Thermoneutralität der Salze zusammen, da ich aber schon früher dieses Kapitel näher behandelt habe und dabei den nahen Zusammenhang mit der Williamson-Clausius'schen Hypothese hervorgehoben<sup>1</sup>), kann ich jetzt auf eine detaillirte Analyse desselben verziehten.

2) Volumensverhältnisse und specifisches Gewicht der verdünnten Lösungen. Wenn man zu einem Liter Wasser eine kleine Menge Salz, deren Ionen in der Lösung als vollkommen von einander unabhängig gedacht werden, zusetzt, so wird das Volumen dadurch geändert. Sei x die zugesetzte Quantität des einen Ionen und y diejenige des anderen Ionen, so wird das

<sup>1)</sup> Bihang till K. Sv. Vet.-Ak:s Handl. Bd 8 N:o 14 p. 67 (1884).

Bildungswärme einiger Salze in verdünnter Lösung nach Thomsen und Berthelot.

,	HCl, HBr oder III.	HNO3	$\mathrm{C_2H_4O_2}$	CH2O2	$CH_2O_2$ $1/_2(COOH)_2$ $1/_2H_2SO_4$ $1/_2II_2S$	$^1/_2\mathrm{H}_2\mathrm{SO}_4$	$^{1/_{2}}\mathrm{H_{2}S}$	HCN	1/2CO2
NaOH	13,7	13,7 (0,0)	13,7  13,7  (0,0)   13,8  (-0,4)   13,4  (-0,3)   14,3  (+0,6)   15,8  (+2,1)   3,8  (-9,9)   2,9  (-10,8)   10,2  (-3,5)   10,4	13,4 (0,3)	14,3 (+ 0,6)	15,8 (+2,1)	3,8 (— 9,9)	2,9 (—10,8)	10,2 (-3,5)
КОН	13,7	13,8 (+0,1)	$13.8 \ (+0.1) \  13.3 \ (-0.4) \  13.4 \ (-0.3) \  14.3 \ (+0.6) \  15.7 \ (+2.0) \  3.8 \ (-\ 9.9) \  3.0 \ (-10.7) \  10.1 \ (-3.6) \ (-3.6) \ (-3.6) \  10.1 \ (-3.6) \ (-3$	[3,4 (-0,3)	14,3 (+0,6)	15,7 (+2,0)	3,8 (- 9,9)	3,0 (-10,1)	10,1 (-3,6)
$NH_3$	12,4	12,5 (+0,1)	$12,_4  12,_5 \ (+0,_1) \\ 12,_9 \ (-0,_4) \\ 11,_9 \ (-0,_5) \\ 12,_7 \ (+0,_3) \\ 14,_5 \ (+2,_9) \\ 3,_1 \ (9,_3) \\ 1,_9 \ (-11,_9) \\ 5,_3 \ (-7,_1) \\ 5,_9 \ (-7,_1) \\ 5,_{10} \ (-7,_1$	(1,9 (-0,5)	12,7 (+0,3)	14,5 (+2,0)	3,1 (- 9,3)	1,3 (-11,0)	5,3 (-7,1)
1/2(5a(OII)2	14,0	13,9 (-0,1)	13,9 (-0,1) 13,4 (-0,6) 13,5 (-0,5)	[3,5 (-0,5)			3,9 (-10,1)		
$^{1}/_{2}\mathrm{Ba}(\mathrm{OH})_{2}$	13,8	13,9 (+0,1)	13.8	13,5 (-0,3)					
$^{1}/_{2}\mathrm{Sr}(\mathrm{OH})_{2}$	14,1	13,9 (-0,2)	14,1 $ 13,9 (-0,2) 13,3 (-0,8) 13,5 (-0,6) $	(3,5 (-0,6)			-		

Volumen in erster Annäherung gleich (1 + ax + by) Liter sein, wo a und b Konstanten sind. Da die Ionen von einander dissociirt sind, so wird natürlich die Konstante a des einen Ionen von der Natur des anderen Ionen unabhängig sein. In derselben Weise ist das Gewicht dieser Lösung gleich (1 + cx + dy) Kilo, wo c und d zwei andere für die Ionen karakteristische Konstanten (Gewichte) sind. Also wird für kleine Mengen von x und y das specifische Gewicht durch die Formel:

$$1 + (c - a) x + (b - d) y$$

dargestellt, wo offenbahr (c-a) und (b-d) für die beiden Ionen karakteristische Konstanten sind. Das specifische Gewicht ist also für verdünnte Lösungen eine additive Eigenschaft, wie es auch Valson¹) gefunden hat. Da aber, wie Ostwald hervorhebt, »das specifische Gewicht nicht zur Darstellung stöchiometrischer Gesetze anwendbar ist»²), so wollen wir von einer näheren Diskussion dieser Resultate abstehen. Die Bestimmung der Konstanten a und b etc. wäre viel versprechend, ist aber bisher nicht ausgeführt.

In nahem Zusammenhange mit diesen Erscheinungen stehen die Volumenänderungen bei der Neutralisation. Durch ganz ähnlichen Betrachtungen wie die oben betreffend der Neutralisationswärme durchgeführte, kann man zeigen, dass die Volumenänderung bei der Neutralisation eine additive Eigenschaft ist. Wie aus der Tabelle meiner vorigen Arbeit erhellt, sind in verdünnten Lösungen alle untersuchten K-, Na- und NH<sub>4</sub>-salze beinahe vollkommen dissociirt (was übrigens noch mehr aus späteren Arbeiten von Ostwald erhellt), so dass man eine sehr gute Übereinstimmung für diese Salze erwarten kann. Die Differenzen der Volumenänderung bei der Bildung der betreffenden Salze aus 19 verschiedenen Säuren fallen als relativ genau konstante Zahlen aus<sup>3</sup>). Da Basen, welche Salze der zweiten Gruppe bilden nicht untersucht sind, so kommen auch keine gekannte Ausnahmen vor.

<sup>1)</sup> VALSON: C. R. 73. 441 (1871) OSTWALD'S Lehrbuch I p. 384.

<sup>2)</sup> OSTWALD: Lehrbuch Bd I p. 386.

<sup>3)</sup> OSTWALD'S Lehrbuch I p. 388.

3. Optische Eigenschaften der Salzlösungen. Bei Mischungen aus mehreren Körpern ist bekantlich  $P \cdot \frac{n-1}{d}$  (wo n Brechungsindex, d Dichte und P Gewicht bezeichnet) eine Grösse, die für die verschiedenen Bestandtheile summirt die entsprechende Grösse der Mischung ergiebt. Also muss auch für die dissociirten Salze diese Grösse, der Refraktionsäquivalent, eine additive Eigenschaft ausmachen. Dass dies faktisch zutrifft, haben die Untersuchungen von Gladstone deutlich gezeigt. In diesem Falle sind die Kalium- und Natrium-salze ebenso wie die Säuren selbst untersucht. Wir entnehmen dem Lehrbuch von Ostwald ober Genede kleine Tafel über molekulare Refraktionsäquivalente.

	Kalium.	Natrium.	Wasserstoff	f. K — Na	. к—н.
Chlorid	18,44	15,11	14,44	3,3	4,0
Bromid	25,34	21,70	20,63	$3,_{6}$	$4,_{7}$
Jodid	34,33	31,59	31,17	3,7	$4,_{2}$
Nitrat	21,80	18,66	17,24	3,1	4,5
Sulfat	30,55	_	22,45		$2 \times 4$ , 1
Hydrat	12,82	$9,_{21}$	5,95	3,6	6,8
Formiat	19,93	16,03	13,40	3,9	6,5
Acetat	27,65	24,05	21,20	3,6	6,5
Tartrat	57,60	50,39	45,18	$2 \times 3,6$	$2 \times 6,_2$

Wie man ersieht ist die Differenz K — Na überall ziemlich gleich, was auch mit Kenntniss der Grad der Dissociation der K- und Na-salze zu erwarten war, dies zeigt sich auch für die Differenz K — H, so lange man die starken (dissociirten) Säuren in Betracht zieht. Dagegen zeigen die Körper der zweiten Gruppe (die wenig dissociirten Säuren) ein ganz anderes Verhalten, indem die Differenz K — H bei diesen viel grösser als für die erste Gruppe ausfällt.

4. Bei den Kapillaritäts-erscheinungen glaubte Valson<sup>2</sup>) auch additive Eigenschaften der Salzlösungen gefunden zu haben. Da aber diese Thatsache sich darauf, dass das specifische Ge-

<sup>1)</sup> OSTWALD'S Lehrbuch I p. 443.

<sup>2)</sup> VALSON: C. R. 74, 103 (1872), OSTWALD: Lehrbuch I p. 492.

öfversigt af k. vetensk.-akad. förhandlingar 1887, N:o 9. 571

wicht, wie oben angeführt, eine additive Eigenschaft ist, zurückführen lässt, so brauchen wir uns nicht damit aufzuhalten.

5. Das Leitungsvermögen. Bekanntlich hat F. Kohlrausch ein sehr großer Verdienst um die Entwickelung der Lehre von der Elektrolyse erworben, indem er zeigte, dass das Leitungsvermögen eine additive Eigenschaft ist<sup>1</sup>). Da wir schon oben angedeutet haben, wie dies zu verstehen ist, gehen wir direkt zu den Beobachtungsdaten über. Für verdünnte Lösungen fand Kohlrausch in seinem angeführten Werke folgende Werthe:

$$\begin{split} & \text{K} = 48, \text{ NH}_4 = 47, \text{ Na} = 31, \text{ Li} = 21, \text{Ag} = 40, \text{H} = 278, \\ & \text{Cl} = 49, \quad \text{Br} = 53, \quad \text{J} = 53, \quad \text{CN} = 50, \quad \text{Fl} = 30, \quad \text{NO}_3 = 46, \\ & \text{ClO}_3 = 40, \quad \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2 = 23, \quad \text{$^{1}\!/_2\text{Ba} = 29, \quad \text{$^{1}\!/_2\text{Sr} = 28, \quad \text{$^{1}\!/_2\text{Ca} = 26, \\ \text{$^{1}\!/_2\text{Mg} = 23, \quad \text{$^{1}\!/_2\text{Zn} = 20, \quad \text{$^{1}\!/_2$ Cu} = 29, \quad \text{OH} = 141.} \end{split}$$

Diese Werthe gelten aber nur für die meist dissociirten Körper (Salze der einbasichen Säuren und die starken Säuren und Basen). Für die etwas weniger dissociirten Sulfate und Carbonate der einwerthigen Metalle bekam er schon folgende kleinere Werthe:

$$\label{eq:Kappa} \begin{split} \mathrm{K}=40,\ \mathrm{NH_4}=37,\ \mathrm{Na}=22,\ \mathrm{Li}=11,\ \mathrm{Ag}=32,\ \mathrm{H}=166,\\ ^{1}\!\!/_{2}\mathrm{SO_4}=40,\ ^{1}\!\!/_{2}\mathrm{CO_3}=36. \end{split}$$

und für die am wenigsten dissociirten Sulfate (der Metalle der Magnesiumreihe) fand er folgende noch kleinere Werthe:

$$^{1}/_{2}Mg = 14$$
,  $^{1}/_{2}Zn = 12$ ,  $^{1}/_{2}Cu = 12$ ,  $^{1}/_{2}SO_{4} = 22$ .

Es zeigt sich also, dass nur für die meist dissociirten Salze das Gesetz von Kohlrausch, streng genommen, durchzuführen geht, indem die weniger dissociirten Salze sehr verschiedene Werthe ergeben. Da aber bei steigender Verdünnung die Anzahl von aktiven Molekülen zunimmt, so dass bei äusserster Verdünnung alle Salze in lauter aktive (dissociirte) Moleküle zerfallen, so war es auch zu erwarten, dass bei grösseren Verdünnungen die Salze sich mehr regelmässig verhalten. Ich habe auch (1883) an einigen Beispielen gezeigt, dass »man nicht all zu viel Gewicht auf die Anomalien der Salze (Acetate und Sulfate) der

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Kohlbausch: Wied. Ann. 6 p. 167 und 183 (1879), Wiedemann's Elektricität I p. 610, II p. 955.

Metalle der Magnesiumreihe legen müsste, indem diese Anomalien bei grösseren Verdünnungen verschwinden»1). Ich glaubte auch das Kohlrausch'sche Gesetz konsequent durchführen zu müssen2) und schrieb dem Leitungsvermögen dess Wasserstoffs in allen Säuren (auch die schlechtest leitenden, die ohne weiteres mit dieser Ansicht unvereinbar waren) eine vollkommen von der Natur der Säure unabhängige Grösse zu, was wiederum nur mit Hilfe des Aktivitätsbegriffes durchzuführen war. Die Richtigkeit dieser Ansicht erhellt noch deutlicher aus den späteren Arbeiten von Kohlrausch3) und Ostwald4). In seiner letzten Arbeit über diese Gegenstände will OSTWALD<sup>5</sup>) beweisen, dass ohne Zuhilfenahme des Aktivitätsbegriffes die Ansicht von der Additivität des Leitungsvermögens durchführbar ist (also dass das KOHLRAUSCH'sche Gesetz gültig ist) und dies gelingt auch sehr gut für die von ihm verwendeten Kalium-, Natrium- und Lithiumsalze, weil diese im allgemeinen - und besonders bei sehr grossen Verdünnungen - sehr nahe der vollkommenen Dissociation sind. Dieses Resultat wird noch mer dadurch unterstützt, dass analoge Salze der einwerthigen Metalle, als sehr nahe mit einander verwandt, bei gleich grossen Koncentrationen ungefähr gleich viel dissociirt sind. Würde man aber Salze von weniger nahe verwandten Metallen in Betracht ziehen, so würde man zu ganz anderen Resultaten kommen, wie schon die bisherigen Untersuchungen deutlich zeigen. Wie OSTWALD<sup>6</sup>) selbst sagt, gilt das Kohlrausch'sche Gesetz nicht ohne weiteres für die Säuren (sondern man muss den Aktivitätsbegriff zu Hilfe nehmen, wenn man es durchführen will). Aber auch nicht für alle Salze gilt dies Gesetz. Eine nähere Untersuchung von Kupferacetat würde schon grosse Schwierigkeiten gegen das Ge-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Bih, till K. Sv. Vet.-Akad:s Handl. Bd 8, N:o 13—14. Thl. 1 p. 41 (1884).

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) l. c. Thl. 2 p. 12.

<sup>3)</sup> Kohlrausch: Wied. Ann. Bd 26 p. 215-6 (1885).

<sup>4)</sup> OSTWALD: Zeitschr. f. phys. Ch. I p. 74 und 97 (1887)

<sup>&</sup>lt;sup>b</sup>) Ostwald: l. c. p. 79 und 105.

<sup>6)</sup> OSTWALD: l. c. p. 79.

setz erheben 1). Noch mehr würde dies der Fall sein, wenn man die Quecksilbersalze in Betracht zöge, denn nach Grotrian's 2) Untersuchungen scheint es, als ob diese --- auch bei den äussersten Verdünnungen - nur einen sehr kleinen Bruchtheil des aus diesem Gesetze abgeleiteten Leitungsvermögens ergeben. Es scheint sogar, als ob nicht alle Salze der einwerthigen Metalle diesem Gesetz unterworfen sind, indem nach Bouty3) Kaliumstibiotartrat noch in 0,001-normaler Lösung über 5 Mal schlechter als KCl leitet, da es nach dem Gesetz von KOHLRAUSCH wenigstens halb so gut wie KCl leiten würde. Wenn man aber den Aktivitätsbegriff zu Hilfe nimmt, so lässt sich das Kohl-RAUSCH'sche Gesetz vollkommen durchführen, wie die in der Tabelle meines vorigen Aufsatzes mit Zugrundelegung dieses Gesetzes berechneten Werthe von i für schwache Basen und Säuren, ebenso wie für HgCl, und Cu(C2H3O2)2 zeigen, indem sie mit der aus RAOULT's Versuchen abgeleiteten Werthe von i gut übereinstimmen.

6. Erniedrigung des Gefrierpunktes. In einer von seinen Abhandlungen zeigt RAOULT<sup>4</sup>), das die Erniedrigung des Gefrierpunktes des Wassers durch Salze als eine additive Eigenschaft betrachtet werden kan, wie es auch nach unseren Anschauungen für die mehr dissociirten Salze in verdünnten Lösungen natürlich ist. Er giebt folgende Werthe für die Wirkungen der Ionen:

Erste Gruppe: Einwerthige (elektro-)negative Ionen (Radicale) (Cl, Br, I, OH,  $NO_3$  etc.)

Zweite Gruppe: Zweiwerthige d:o (SO<sub>4</sub>, CrO<sub>4</sub> etc.) 11

Dritte Gruppe: Einwerthige (elektro-)positive Ionen (Radicale) (H, K, Na, NH<sub>4</sub> etc.)

Vierte<sup>5</sup>) Gruppe: Zwei- oder mehr-werthige d:o (Ba, Mg, Al, etc.)

<sup>1)</sup> Meine angeführte Abhandlung: Thl. 1 p. 39.

<sup>2)</sup> GROTRIAN: WIED. Ann. 18, 177 (1883).

<sup>3)</sup> Bouty: Ann. d. ch. et d. phys. [6], 3 p. 472 (1884).

<sup>4)</sup> RAOULT: Ann. d. ch. et d. phys. [6], 4 p. 416 (1885).

<sup>5)</sup> Nach den in meiner vorigen Abhandlung auseinandergesetzten Anschauungen haben alle Ionen denselben Werth 18,5. Offenbar hat RAOULT, dadurch

#### 574 ARRHENIUS, ADDITIVE EIGENSCHAFTEN DER VERD. SALZLÖSUNGEN.

Es giebt aber sehr viele Ausnahmen, welche sich durch ungewöhnlich kleine Dissociation, auch in den verdünntesten Lösungen auszeichnen, wie folgende Tabelle lehrt:

	ber.	gef.
Schwache Säuren (organische)	35	19,0
Kupferacetat	48	31,1
Kaliumstibiotartrat	41	18,4
Quecksilberchlorid	48	20,4
Kadmiumjodid (Rüdorff)	48	17,4
Bleiacetat	48	$22,_{2}$
Aluminiumacetat	128	84,0
Ferriacetat	128	58,1
Platinchlorid	88	29,0

Von den ersten fünf aufgeführten Körpern kennen wir, durch Versuche über ihr elektrisches Leitungsvermögen, dass ihre Moleküle sehr wenig dissociirt sind; die übrigen angeführten Körper sind mit diesen ziemlich nahe verwandt, so dass man dasselbe von ihnen vermuthen kann, obgleich sie bisher nicht elektrisch untersucht sind. Wenn man aber die von uns durchgeführte Anschauungsweise annimmt, so sind alle dise Körper ebenso wenig in diesen letzten wie in den früher angeführten

dass er den Ionen der weniger dissociirten Körpern (wie MgSO4) viel kleinere Werthe (resp. 8 und 11) zugetheilt hat, auch diese Körper in das allgemeine Gesetz von der Additivität der Gefrierpunktserniedrigung künstlich hineingezwungen. Die Möglichkeit den mehrwerthigen lonen konsequent kleinere Werthe zuzutheilen beruht darin, dass im allgemeinen die Dissociation der Salze um so kleiner ist, je mehrwerthiger ihre Ionen sind, wie ich früher hervorgehoben habe (l. c. Thl. 1 p. 60, Thl. 2 p. 5): »Die Inaktivität (Complexität) einer Salzlösung ist um so grösser, je leichter die Konstituenten des Salzes (Säure und Basis) Doppelverbindungen bilden». Dieses Resultat ist übrigens von einer späteren Abhandlung von Ostwald vollkommen bekräftigt (Zeitschr. f. phys. Ch. Bd I p. 105-9). Es ist einleuchtend, dass, wenn man den mehrwerthigen Ionen die richtigen Werthe 18,5 zuertheilen würde, so würden die aus ihnen zusammengesezten Salze sehr deutliche Ausnahmen bilden. (Wahrscheinlich lässt sich eine ähnliche Bemerkung über andere additive Eigenschaften mit Recht darstellen.) Obgleich also RAOULT durch Artificien diese weniger dissociirten Elektrolyte in sein Gesetz hineingezwungen hat, ist ihm doch dies nicht mit allen Elektrolyten gelungen, wie die oben angeführten Ausnahmen zeigen.

öfversigt af K. Vetensk.-Akad. förhandlingar 1887, N:o 9. 575

Fällen, als Ausnahmen zu betrachten, sondern gehorchen ganz denselben Gesetzen wie die übrigen, früher als normal betrachteten, Körper.

In engem Zusammenhange mit der Erniedrigung des Gefrierpunktes stehen, wie Guldberg¹) und van T'Hoff²) gezeigt haben, mehrere andere Eigenschaften der Salzlösungen, welche Eigenschaften der Gefrierpunktserniedrigung proportional sind. Alle diese Eigenschaften, Erniedrigung des Dampdruckes, osmotischer Druck, isotonischer Koeffecient, sind also auch als additive anzusehen³). Da aber diese Eigenschaften sich alle auf die Gefrierpunktserniedrigung zurückführen lassen, erachte ich es nicht nöthig, hier die Einzelheiten über dieselben auseinanderzusetzen.

<sup>1)</sup> GULDBERG: C. R. 70, 1349 (1870).

<sup>2)</sup> VAN T'HOFF: l. c. p. 20.

<sup>5)</sup> Für den isotonischen Koeffecient hat auch de Vries dies experimentell nachgewiesen (de Vries: Pringsheim's Jahrbücher für Botanik Bd 14 p. 519 (1883).

## Skänker till Vetenskaps-Akademiens Bibliothek.

(Forts. från sid. 548.)

Hamburg. Deutsche Seewarte.

Wetterbericht. Jahrg. 11 (1886): N:o 1-64; 66-365. Fol.

Monatsbericht. Jahrg. 11(1886): 1-12 und Beiheft; 12(1887): 1-5. 8:o. Meteorologische Beobachtungen in Deutschland von 25 Stationen 2:r Ordnung . . . Jahrg. 7(1884)—8(1885). 4:o.

Helsingfors. Vetenskaps-Societetens meteorologiska Centralanstalt, Observations. Vol. 1(1882): Livr. 1; 2(1883): L. 1. 4:o.

Karlsruhe. Centralbureau für Meteorologie und Hydrographie im Grossherzogthum Baden.

Jahresbericht. Jahr 1886. 4:o.

Kiel. Ministerial-Kommission zur Untersuchung der Deutschen Meere. Ergebnisse der Beobachtungsstationen an den Deutschen Küsten. Jahrg. 1885: H. 7-12; 1886: 1-9. Tv. 4:0.

Kjobenhavn. Dansk Meteorologisk Institut.

Bulletin météorologique du Nord. Année 1886: 1-12. Tv. 4:0.

Meteorologisk Aarbog. 1884: D. 2; 1885: D. 1, 3. Fol.

Maanedsoversigt. Aar 1886: 2-12. Fol.

Krakau. K. K. Sternwarte.

Meteorologische Beobachtungen. Jahr 1886: 1-12.

 K. Vetenskaps-Akademiens meteorologiska section. Materyaty do Klimatografii Galicyi. Rok 1886.

London. Meteorological office.

Daily weather reports. Year 1886: 1-365. 4:0. Weekly weather report. New series. Year 3(1886): N:o 28-52; Append. Pag. 3-28; 4(1887): N:o 1-33; Append. Pag. 1-4. 4:o.

Official publications. N:o 46; 49: P. 1-2; 55: 1-4; 63: 4; 68: 3-4; 6-12; 69-70: 1-4; 71: 1-2; 74: 1. 1882-1887. 4:0 & 8:0.

Report of the meteorological council to the Royal society. 1886<sup>31</sup>/<sub>3</sub>. 8:0. — R. Meteorological society.

Quarterly Journal. Vol. 12(1886): N:o 60; 13(1887): 61-62. 8:o. Meteorological record. Vol. 6 (1886): N:o 22-24; 7 (1887): 25. 8:o. Scott, R. H., Condition of climatological observations over the globe, 1884. An address . . . 1885. 8:o.

MARRIOTT, W., Hints to meteorological observers. Ed. 2. 1887. 8:0. ABERCROMBY, R., Suggestions for an international nomenclature of clouds, and remarks ... by H. H. Hildebrandsson. 1887. 8:0.

Luxembourg. Institut Royal Grand-Ducal.

Observations météorologiques faites par F. Reuter. Vol. 3-4. 1887. 8:o.

Lyon. Commission départementale du Rhone.

[Observations météorologiques.] Année 4(1882). 8:0.

Magdeburg. Wetterwarte der Magdeburgischen Zeitung.

Jahrbuch der meteorologischen Beobachtungen. Jahrg. 4(1885). 4:0.

(Forts. å sid. 580.)

# Sur la théorie de l'induction unipolaire.

## Par A. Rosén.

[Communiqué le 9 Nov. 1887 par E. EDLUND.]

Contre la théorie de l'induction dite unipolaire qu'a proposée M. le professeur Edlund des objections ont été élevées récemment par M. Hoppe 1) et par MM. Exner et Czermak 2). Ils ont imaginé des expériences dans lesquelles à leur opinion l'ancienne théorie et celle de M. Edlund donneraient des résultats différents et en exécutant ces expériences ils ont trouvé le résultat conforme à l'ancienne théorie. Cependant M. Edlund a montré que pour ces expériences l'ancienne théorie et la sienne mènent au même résultat. Mais on peut aller plus loin et prouver qu'il n'y a aucun cas où les deux théories donnent une valeur différente de l'intensité du courant induit.

Supposons qu'un élément d'un conducteur se meuve relativement à un champ magnétique. Soit M la force magnétique à l'endroit où l'élément est placé; soit v la composante normale à la force magnétique du déplacement de l'élément relativement au champ magnétique; soient encore ds la longueur de l'élément et  $\alpha$  l'angle que forme l'élément avec une ligne perpendiculaire à la force et au déplacement. La force électromotrice induite dans l'élément est égale à  $Mv\cos\alpha ds$ . La différence entre la théorie ordinaire et celle de M. Edlund est que dans la théorie ordi-

<sup>1)</sup> Voir Wiedemann's Annalen, Tome 28, p. 478 et Tome 29, p. 544.

<sup>2)</sup> Voir Repertorium der Physik, 1887, cahier 2.

Öfversigt af K. Vet.-Akad. Förh. Årg. 44. N:o 9.

naire, quand un aimant tourne sur son axe, on considère le champ magnétique comme tournant antour du même axe avec la même vitesse angulaire, tandis que selon M. EDLUND la rotation de l'aimant n'a aucun effet sur le champ magnétique. Evidemment les deux théories donnent une valeur différente de la force électromotrice pour chaque élément d'un circuit, mais je montrerai que la somme des forces électromotrices induites dans le circuit total est la même dans les deux théories, et il n'est que de cette somme que dépend l'intensité du courant induit.

La force électromotrice induite dans un circuit par un déplacement infiniment petit peut toujours être considérée comme la somme de deux parties: l'une produite par le déplacement des éléments du circuit ou par le circuit total, l'aimant restant en repos; l'autre par le mouvement de l'aimant, le circuit restant en repos. La seconde partie peut encore être considérée comme la somme des actions exercées par toutes les parties élémentaires de l'aimant; et en dernier lieu l'action d'une partie élémentaire d'un aimant comme la somme des actions produites par la translation et par la rotation de la partie. Maintenant je montrerai que même supposé qu'un molécule magnétique tournant fasse tourner avec lui son champ magnétique, la force électromotrice produite par ce mouvement dans un circuit est nulle.

Supposons le molécule magnétique placée dans l'origine d'un système rectangulaire de coordonnées et tournant autour de l'axe des z. Soit ds un élément du circuit placé dans le point x, y, z et dx, dy, dz les projections de l'élément sur les axes de coordonnées. Posons  $\sqrt{x^2 + y^2 + z^2} = r$  et  $\sqrt{x^2 + y^2} = p$ . Le déplacement angulaire du molécule magnétique soit  $\omega$ , et la valeur de la force magnétique dans le point x, y, z  $\frac{\mu}{r^2}$ . Pour évaluer la force électromotrice induite dans l'élément selon la formule  $Mv\cos\alpha ds$ , nous avons donc  $M=\frac{\mu}{r^2}$ ,  $v=p\omega$ , reste à déterminer  $\cos\alpha$ .

 $\alpha$  est l'angle entre l'élément ds et une ligne perpendiculaire à la direction de la force magnétique et au déplacement relatif de l'élément et du champ magnétique. Les cosinus directeurs de cette ligne sont évidemment

$$\pm \, \frac{xz}{pr} \,, \quad \pm \, \frac{yz}{pr} \,, \quad \mp \, \frac{p}{r} \,.$$

Les cosinus directeurs de l'élément ds étant  $\frac{dx}{ds}$ ,  $\frac{dy}{ds}$ ,  $\frac{dz}{ds}$  on a

$$ds \cdot \cos \alpha = \pm \frac{1}{r} \left( \frac{z}{p} (xdx + ydy) - pdz \right)$$

et la force électromotrice dans l'élément

$$Mv \cos \alpha ds = \pm \frac{\mu p \omega}{r^3} \left( \frac{z}{p} (x dx + y dy) - p dz \right).$$

On a xdx + ydy = pdp; ainsi

$$Mv\cos\alpha ds = \pm \frac{\mu p\omega}{r^3}(zdp - pdz) = \mp \frac{\mu\omega p^3}{r^3}d\left(\frac{z}{p}\right) = \mp \frac{\mu\omega d\left(\frac{z}{p}\right)}{\left(1 + \frac{z^2}{p^2}\right)^{3/2}}$$

$$= \mp \mu\omega d \cdot \frac{z}{\sqrt{1+\frac{z^2}{p^2}}} = \mp \mu\omega d \cdot \frac{z}{\sqrt{z^2+p^2}} = \mp \mu\omega d\left(\frac{z}{r}\right).$$

Le choix du signe dépend de la direction de la rotation et doit être le même pour tous les éléments du circuit. La force électromotrice pour une longueur finie du circuit est donc la différence des valeurs que prend l'expression  $\mu\omega$ .  $\frac{z}{r}$  dans les deux points terminaux, et pour le circuit total cette force est nulle.

Ainsi, même en supposant que le champ magnétique prenne part à la rotation de l'aimant, cela n'a aucun effet sur l'intensité du courant induit, d'où il s'ensuit que la théorie ordinaire de l'induction unipolaire et la théorie de M. EDLUND donnent toujours la même valeur de l'intensité du courant induit.

#### Skänker till Vetenskaps-Akademiens Bibliothek.

(Forts. från sid. 576.)

Manila. Observatorio meteorologico de la compañia de Jesus. Observaciones. 1883: Sem. 1. Fol.

Melbourne. Observatory.

Monthly record of results of observations in meteorology, terrestrial magnetism . . . 1886: 1-2; 6-12; 1887: 1-6. 8:o.

Metz. Académie de l'agriculture, beaux arts, etc. Observations météorologiques. Année 1883. 8:0.

Moskwa. Meteorologisches Observatorium der Landtwirthschaftlichen Akademie.

Meteorologische Beobachtungen. Jahr 1886: Hälfte 2. Tv. 4:o.

 Observatoire magnétique & météorologique de l'Institut Constantin des arpenteurs.

Observations magnétiques & météorologiques. Année 1886: 5-12. 4:0.

München. K. Meteorologische Central-Station.

Beobachtungen der meteorologischen Stationen im Königreiche Bayern. Jahrg. 8 (1886): H. 1-4; 9 (1887): 1-2. 4:o.

Übersicht der Witterungsverhältnisse im Königreiche Bayern. Jahr 1886: 1; 3-12; 1887: 1-4; 6-9. Fol.

New York. Meteorological observatory.

Annual report. 1886. Monthly tables: 5-12; Annual tables: 1-12. 4:0. Nizza. Société de médécine et de climatologie.

Nice-médical. Année 11 (1886/87): N:o 2-5; 10. 8:o.

Paris. Bureau central météorologique.

Bulletin international. Année 30 (1886): N:o 1-116; 118-132; 134-215; 217-304; 308-343; 344-365. 4:o.

mensuel. Année 1886: N:o 1-12. 4:o.

Annales. Année 1883: T. 2; 1884: T. 1; 3-4. 4:o.

- Comité météorologique international.

Réunion 1886, Rapport. 8:0.

— Société météorologique de France.

Annuaire. Année 33 (1885): 6-12; 34 (1886): 1-3; 5-10. 8:0.

Observatoire de Montsouris.

Annuaire. 1887. 16:o.

Pola. Hydrographisches Amt der K. K. Kriegsmarine.

Meteorologische und magnetische Beobachtungen. Jahr 1886: 1-12. Tv. Fol.

Prag. K. K. Sternwarte.

Magnetische und meteorologische Beobachtungen. Jahrg. 47(1886). 4:o.

 ${\bf Puebla.} \quad Observatorio \ meteorologico \ del \ estado.$ 

Boletín de estadística: Sección de meteorologia. T. 1 (1886): N:o 4-8. 4:o.

Resumen comparativo: Annos 1878—1884. Fol.

(Forts. å sid. 588).

Öfversigt af Kongl. Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar, 1887. N:o 9. Stockholm,

## Quelques formules de l'électrodynamique.

#### Par A. Rosén.

[Communiqué le 9 Nov. 1887 par E. EDLUND.]

Concevons un corps ou un système de corps parcouru par des courants électriques, dont l'intensité spécifique dans le point xyz a les composantes u, v, w. Les quantités u, v, w satisfont alors à la condition de continuité  $\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0$ .

Pour les composantes  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  de la force avec laquelle ce système agit sur l'unité de magnétisme situé au point  $\xi_{\eta}\zeta$  on a ces expressions:

$$\alpha = \frac{\partial M}{\partial \zeta} - \frac{\partial N}{\partial \eta} \,, \ \beta = \frac{\partial N}{\partial \xi} - \frac{\partial L}{\partial \zeta} \,, \ \gamma = \frac{\partial L}{\partial} - \frac{\partial M}{\partial \xi} \,.$$

L, M, N sont les intégrales suivantes:

$$L=-\int \!\! rac{u d au}{r}\,,\;\; M=-\int \!\! rac{v d au}{r}\,,\;\; N=-\int \!\! rac{w d au}{r}\,.$$

 $(d\tau)$  désigne l'élément de volume voisin au point xyz, r la distance des points xyz et  $\xi\eta\zeta$ ; les intégrales sont prises sur tous les corps parcourus par des courants, ou, ce qui revient au même, sur un espace renfermant tous ces corps).

Les quantités L, M, N, satisfont à la relation

$$\frac{\partial L}{\partial x} + \frac{\partial M}{\partial y} + \frac{\partial N}{\partial z} = 0.$$

En désignant par u', v', w' les composantes du courant au point  $\xi \eta \zeta$  on a

582 rosén, quelques formules de l'électrodynamique.

$$4\pi u' = \frac{\partial \gamma}{\partial \eta} - \frac{\partial \beta}{\partial z} \,, \ \, 4\pi v' = \frac{\partial \alpha}{\partial \zeta} - \frac{\partial \gamma}{\partial \eta} \,, \ \, 4\pi w' = \frac{\partial \beta}{\partial \xi} - \frac{\partial \alpha}{\partial \eta} \,,$$

d'où il s'ensuit que, dans tout l'espace non parcouru par des courants, la force  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  peut être dérivée d'un potentiel  $\varphi$ , de telle sorte que

$$\alpha = -\frac{\partial \varphi}{\partial x} \,, \quad \beta = -\frac{\partial \varphi}{\partial y} \,, \quad \gamma = -\frac{\partial \varphi}{\partial z} \,.$$

Enfin F, G, H étant les composantes de la force électromotrice produite par la variation des courants, on a  $F=\frac{dL}{dt}$ ,  $G=\frac{dM}{dt}$ ,  $H=\frac{dN}{dt}$  (t désigne le temps).

Concevons maintenant une surface fermée S renfermant tous les corps parcourus par des courants. Les intégrales L, M, N peuvent évidemment être prises sur tout l'espace renfermé par S. On a donc pour la composante  $\alpha$  de la force magnétique dans un point  $\xi_{\eta}\zeta$  extérieur à S:

$$\alpha = \frac{\partial M}{\partial \zeta} - \frac{\partial N}{\partial \eta} = \int d\iota \left( w \frac{\partial_{\tau}^{1}}{\partial \eta} - v \frac{\partial_{\tau}^{1}}{\partial \zeta} \right)$$
$$= \frac{1}{4\pi} \int d\iota \left[ \frac{\partial_{\tau}^{1}}{\partial z} \left( \frac{\partial \alpha}{\partial z} - \frac{\partial \gamma}{\partial x} \right) - \frac{\partial_{\tau}^{1}}{\partial y} \left( \frac{\partial \beta}{\partial x} - \frac{\partial \alpha}{\partial y} \right) \right]$$

(en substituant les valeurs de v, w et en se rappelant que  $\frac{\partial^1_r}{\partial \xi} = -\frac{\partial^1_r}{\partial x} \text{ etc.}$ 

A l'aide de l'intégration par parties, cette expression se transforme en:

$$\begin{split} \alpha &= \frac{1}{4\pi} \!\! \int \!\! d\omega \! \left[ \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial z} \! (\gamma l - \alpha n) - \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial y} \! (\alpha m - \beta l) \right] \\ &+ \frac{1}{4\pi} \!\! \int \!\! d\iota \! \left[ \gamma \frac{\partial^2 \frac{1}{r}}{\partial x \partial z} - \alpha \frac{\partial^2 \frac{1}{r}}{\partial z^2} + \beta \frac{\partial^2 \frac{1}{r}}{\partial x \partial y} - \alpha \frac{\partial^2 \frac{1}{r}}{\partial y^2} \right] \end{split}$$

 $(d\omega$  désigne l'élément de surface de S; l, m, n sont les cosinus directeurs de la normale intérieure à la surface S).

ÖFVERSIGT AF K. VETENSK.-AKAD. FÖRHANDLINGAR 1887, N:0 9. 583

Pour chaque point de l'espace renfermé par S on a  $\frac{\partial^2 \frac{1}{r}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \frac{1}{r}}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \frac{1}{r}}{\partial z^2} = 0. \quad \text{Partant}$   $\alpha = \frac{1}{4\pi} \frac{\partial}{\partial \zeta} \int \frac{d\omega}{r} (\alpha n - \gamma l) - \frac{1}{4\pi} \frac{\partial}{\partial \eta} \int \frac{d\omega}{r} (\beta l - \alpha m) - \frac{1}{4\pi} \frac{\partial}{\partial \xi} \int d\tau \left( \alpha \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x} + \beta \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial y} + \gamma \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial z} \right).$ 

L'intégration par parties donne:

$$-\int d\iota \left(\alpha \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x} + \beta \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial y} + \gamma \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial z}\right) = \int \frac{d\omega}{r} (\alpha l + \beta m + \gamma n) + \int \frac{d\tau}{r} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial x} + \frac{\partial \beta}{\partial y} + \frac{\partial \gamma}{\partial z}\right).$$

La dernière intégrale s'évanouit, parce que pour tout point  $\frac{\partial \alpha}{\partial x} + \frac{\partial \beta}{\partial y} + \frac{\partial \gamma}{\partial z} = 0.$ 

Donc on a pour  $\alpha$  cette expression:

$$\begin{split} \alpha &= \frac{1}{4\pi} \frac{\partial}{\partial \xi} \int \!\! \frac{d\omega}{r} (\alpha n - \gamma l) - \!\! \frac{1}{4\pi} \!\! \int \!\! \frac{d\omega}{r} (\beta l - \alpha m) + \\ &+ \frac{1}{4\pi} \frac{\partial}{\partial \xi} \! \int \!\! \frac{d\omega}{r} (\alpha l + \beta m + \gamma n). \end{split}$$

Cette expression et les expressions analogues qu'on peut déduire pour  $\beta$  et  $\gamma$ , montrent que la même force magnétique qu'exerce le système de courants donné peut être produite en dehors de la surface S par une distribution de courants électriques et de magnétisme. Les courants ont pour les composantes u', v', w' de l'intensité superficielle

$$u' = \frac{1}{4\pi}(\beta n - \gamma m), \quad v' = \frac{1}{4\pi}(\gamma l - \alpha n), \quad w' = \frac{1}{4\pi}(\alpha m - \beta l),$$

et la densité superficielle de la distribution de magnétisme est égale à  $-\frac{1}{4\pi}(\alpha l + \beta m + \gamma n)$ .

584 ROSÉN, QUELQUES FORMULES DE L'ÉLECTRODYNAMIQUE.

Donc la densité du magnétisme dans un point de S est égale à la composante, normale à la surface, de la force magnétique multipliée par  $\frac{1}{4\pi}$ . L'intensité du courant est égale à la composante parallèle à la surface multipliée par  $\frac{1}{4\pi}$  et la direction du courant est perpendiculaire à celle de la force magnétique.

Envisageons maintenant l'action de ce système de courants et de magnétisme dans l'espace intérieur à S. Il faut alors examiner la valeur que prend l'expression dernière pour  $\alpha$ , si  $\xi_{l}\zeta$  est un point intérieur à S. En transformant les intégrales de surface à des intégrales de volume prises sur l'espace extérieur à S, on voit aisément que l'expression se réduit à zéro. Cette transformation s'opère ainsi: (je prends pour exemple le premier terme)

$$\frac{\partial}{\partial \zeta} \int \frac{\partial n d\omega}{r} = -\int \alpha n d\omega \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial z} = -\int \frac{\partial}{\partial z} \left( \alpha \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial z} \right) dz = -\int \frac{\partial \alpha}{\partial z} \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial z} dz - \int \alpha \frac{\partial z \frac{1}{r}}{\partial z^2} dz.$$

On trouve que les intégrales se détruisent deux à deux.

On a donc cette proposition:

Soit S une surface renfermant un système de courants. Si l'on distribue sur cette surface des courants et du magnétisme de telle sorte que la direction du courant dans chaque point de la surface est normale à la force magnétique produite par le système donné, que l'intensité du courant est égale à la composante parallèle à la surface de cette force, multipliée par  $\frac{1}{4\pi}$ , et que la densité du magnétisme est égale à la composante normale à la surface multipliée par  $\frac{1}{4\pi}$ , ce système produit dans l'espace extérieur à S la mème force magnétique que le système donné et n'exerce pas d'action dans l'espace intérieur.

Je vais maintenant envisager la force électromotrice produite par la variation des courants dans le système donné. Pour les composantes F, G, H de la force électromotrice on a  $F = \frac{dL}{dt}$  etc.

ÖFVERSIGT AF K. VETENSK.-AKAD. FÖRHANDLINGAR 1887, N:o 9. 585

$$\begin{split} L &= -\int \!\!\! \frac{u d\tau}{r} = \frac{1}{4\pi} \! \int \!\!\! \frac{dt}{r} \! \left( \!\!\! \frac{\partial \beta}{\partial z} \! - \!\!\! \frac{\partial \gamma}{\partial y} \right) = \frac{1}{4\pi} \! \int \!\!\! \frac{d\omega}{r} (\gamma m - \beta n) \,\, + \\ &\quad + \frac{1}{4\pi} \! \int \!\!\! d\iota \! \left( \!\!\! \gamma \frac{\partial^{\frac{1}{r}}}{\partial y} \! - \!\!\! \beta \frac{\partial^{\frac{1}{r}}}{\partial z} \right) \\ &\quad = \frac{1}{4\pi} \! \int \!\!\! \frac{d\omega}{r} (\gamma m - \beta n) \,\, + \frac{1}{4\pi} \frac{\partial}{\partial \zeta} \! \int \!\!\! \frac{\beta d\tau}{r} - \frac{1}{4\pi} \frac{\partial}{\partial \eta} \! \int \!\!\! \frac{\gamma d\tau}{r} \,\, . \\ F &= -\frac{1}{4\pi} \frac{d}{dt} \! \int \!\!\! \frac{d\omega}{r} (\beta n - \gamma m) \,\, + \frac{1}{4\pi} \frac{\partial}{\partial \zeta} \! \int \!\!\! \frac{d\beta}{dt} \, \cdot \frac{d\tau}{r} - \frac{1}{4\pi} \frac{\partial}{\partial \eta} \! \int \!\!\! \frac{d\gamma}{dt} \, \cdot \frac{d\tau}{r} \,\, . \end{split}$$

On voit donc que la force électromotrice dans un point extérieur à S peut être considérée comme composée de deux parties; l'une égale à la force électromotrice produite par la variation des courants superficiels mentionnés ci- dessus, l'autre ayant une expression égale à celle de la force magnétique qu'exerceraient des courants dont l'intensité aurait pour composantes

$$-\frac{1}{4\pi}\frac{d\alpha}{dt}, \quad -\frac{1}{4\pi}\frac{d\beta}{dt}, \quad -\frac{1}{4\pi}\frac{d\gamma}{dt}.$$

La dernière partie de la force électromotrice peut être transformée de la même manière que l'expression pour la force magnétique l'a été ci-dessus. On obtient ainsi:

$$\begin{split} F &= -\frac{1}{4\pi} \frac{d}{dt} \int \frac{d\omega}{r} (\beta n - \gamma m) + \frac{1}{4\pi} \frac{d}{dt} \int \left( (Ml - Lm) \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial y} - (Ln - Nl) \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial z} \right) d\omega + \frac{1}{4\pi} \frac{\partial}{\partial \xi} \frac{d}{dt} \int \frac{d\omega}{r} (Ll + Mm + Nn) \,. \end{split}$$

Le troisième terme représente une force électromotrice provenant d'une distribution d'électricité statique sur la surface S, avec une densité égale à la force normale à la surface multipliée par  $\frac{1}{4\pi}$ .

Le second terme dans l'expression pour F peut être transformé ainsi qu'il suit:

586 ROSÉN, QUELQUES FORMULES DE L'ÉLECTRODYNAMIQUE.

$$\begin{split} &\frac{1}{4\pi}\frac{d}{dt}\!\!\int\!\!\left[l\!\left(L\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial x}+M\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial y}+N\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial z}\right)-L\!\left(l\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial x}+m\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial y}+n\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial z}\right)\right]\!\!d\omega\\ &=\frac{1}{4\pi}\frac{d}{dt}\!\!\int\!\!\left(Pl\frac{\partial^{\frac{1}{r}}}{\partial p}-L\frac{\partial^{\frac{1}{r}}}{\partial \nu}\right)\!\!d\omega. \end{split}$$

Et de même les termes correspondants dans G et H deviennent

 $(P = \sqrt{L^2 + M^2 + N^2}, p \text{ la ligne dont les cosinus directeurs}$  sont proportionnels à L, M, N;  $\nu$  la normale à la surface S.)

Ces formules montrent que cette dernière partie de la force électromotrice est produite par la variation des courants dans des solenoïdes infiniment minces ayant leurs axes dans la surface S et dans une direction normale à la force éléctromotrice.

Le moment magnétique par unité de surface est égale à  $\frac{P}{4\pi}$ .

Par une transformation facile de l'expression pour F, on montre que, dans l'intérieur de la surface S, ce même système n'exerce pas d'action électromotrice. Donc a cette proposition:

Soit S une surface renfermant un système de courants variables. Si l'on distribue sur cette surface: 1:0) des courants électriques variables tels que ceux mentionnés dans la première proposition énoncée ci-dessus; 2:0) des solenoïdes variables tels que je viens de les décrire; 3:0) une couche d'électricité statique avec une densité égale à la force électromotrice normale à la surface, multipliée par  $\frac{1}{4\pi}$ , ce système exercera en dehors de la surface S une action électromotrice égale à celle du système donné, et n'exercera pas d'action électromotrice au dedans de S.

Enfin on peut montrer que ce système est équivalent, quant à la force magnétique, à celui que nous avons considéré plus haut, c'est à dire que le système de solenoïdes est équivalent à la distribution de magnétisme. En effet, la composante parallèle öfversigt af K. vetensk.-akad. förhandlingar 1887, N:0 9. 587

à l'axe des x de la force magnétique exercée par les solenoïdes est

$$\begin{split} &\frac{1}{4\pi}\frac{\partial}{\partial\xi}\int\biggl[(Nm-Mn)\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial z}-(Ml-Lm)\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial x}\biggr]d\omega -\\ &-\frac{1}{4\pi}\frac{\partial}{\partial\eta}\int\biggl[(Ln-Nl)\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial x}-(Nm-Mn)\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial y}\biggr]d\omega\\ &=\frac{1}{4\pi}\int\biggl[(Nm-Mn)\frac{\partial^2\frac{1}{r}}{\partial x^2}+(Ml-Lm)\frac{\partial^2\frac{1}{r}}{\partial x\partial z}+(Ln-Nl)\frac{\partial^2\frac{1}{r}}{\partial x\partial y}\biggr]d\omega\\ &=\frac{1}{4\pi}\frac{\partial}{\partial\xi}\int\biggl[(Mn-Nm)\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial x}+(Nl-Ln)\frac{\partial^2}{\partial y}+(Lm-Ml)\frac{\partial^2}{\partial z}\biggr]d\omega\\ &=\frac{1}{4\pi}\frac{\partial}{\partial\xi}\int\biggl[\left(\frac{\partial N}{\partial y}-\frac{\partial M}{\partial z}\right)\frac{\partial^2}{\partial x}+\left(\frac{\partial L}{\partial z}-\frac{\partial N}{\partial x}\right)\frac{\partial^2}{\partial y}+\left(\frac{\partial M}{\partial x}-\frac{\partial L}{\partial y}\right)\frac{\partial^2}{\partial z}\biggr]dz\\ &(\text{l'intégrale de volume étant prise sur l'espace renfermé par $S$)}\\ &=\frac{1}{4\pi}\frac{\partial}{\partial\xi}\int\frac{d\omega}{r}\biggl[\left(\frac{\partial M}{\partial z}-\frac{\partial N}{\partial y}\right)l+\left(\frac{\partial N}{\partial x}-\frac{\partial L}{\partial z}\right)m+\left(\frac{\partial L}{\partial y}-\frac{\partial M}{\partial x}\right)n\biggr]\\ &=\frac{1}{4\pi}\frac{\partial}{\partial\xi}\int\frac{d\omega}{r}(\alpha l+\beta m+\gamma n). \end{split}$$

Ainsi l'équivalence est démontrée.

Dans le mémoire de Beltrami »Sur les couches de niveau électromagnétiques» (Acta Mathematica Tome 3 p. 141), un cas spécial de la première proposition énoncée ci-dessus se trouve démontré. Les deux propositions offrent une analogie complète à ce théorème d'électrostatique connu: Si l'on a une surface renfermant des corps électrisés, il y a toujours sur la surface une distribution d'électricité qui agit en dehors de la surface de la même manière que les corps donnés, et qui n'exerce pas d'action au dedans de la surface.

#### Skänker till Vetenskaps-Akademiens Bibliothek.

(Forts. fr. sid. 580.)

Riposto. Osservatorio meteorologico del R. Istituto nautico.

Bollettino mensile. Anno 12(1886): Fasc. 3; 7-8; 10-12; 13(1887): 1; 8. 4:0.

Roma. Ufficio centrale meteorologico Italiano.

Annali. (2) Vol. 6 (1884): P. 1-3. 4:0.

— Pontif. Università Gregoriana.

Continuazione del Bullettino meteorologico dell' osservatorio del Collegio Romano. Vol. 25(1886): N:o 1-12. 4:o.

S:t Petersburg. Physikalisches Central-Observatorium.

Meteorologisches Bulletin. Jahr 1886: N:o 1-365; Nachträge 1-12. Fol. Annalen. Jahrg. 1885: Th. 1-2; 1886: 1. 4:o.

Jahresbericht. 1885-1886. 4:o.

Repertorium für Meteorologie, redigirt von H. Wild. Bd. 10. 1887. 4:o. Instruktion der K. Akademie der Wissenschaften für meteorologische Stationen. S:t Petersb. 1887. 8:o.

Santiago de Chile. Oficina central meteorolójica.

Anuario. Año 1 (1869) — 6 (1874); 18 (1886): Cuad. 1; 3-4. 8:o.

Siracusa. Osservatorio centrale.

Osservazioni meteorologiche. Anno 1886: N:o 6-12; 1887: 1-5. 8:o.

Stuttgart. K. Württembergische meteorologische Centralstation. Mittheilungen. Jahr 1885—1886. 8:o.

Sydney. Government observatory.

Results of meteorological observations made in New South Wales. Year 1885. 8:o.

Results of rain and river observations made in New South Wales and parts of Queensland. Year 1886. 8:o.

Tiflis. Physikalisches Observatorium.

Magnetische Beobachtungen. Jahr 1884-1885. 8:o.

Meteorologische » 1885. 8:0

Tokio. Imp. Meteorological observatory.

Report of the meteorological observations 1876—1885. 4:0

Meteorological report. Year 1885. 4:o.

Monthly summaries and monthly means. Year 1885. 4:o.

Monthly and yearly means, extremes and sums. Year 1883—1885. 4:o. — Naval observatory.

Monthly report of the meteorological and magnetical observations. Year 1886: 7-9; 11-12. 4:0.

Torino. Società meteorologica Italiana.

Annuario meteorologico. Anno 2(1887). 16:o.

Bollettino mensuale. (2) Vol. 6(1886): N:o 10-12; 7(1887): 7. 4:o.

decadico. Anno 14(1884/85): N:o 12. 4:o.

(Forts. å sid. 594.)

Öfversigt af Kongl. Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar, 1887. N:o 9. Stockholm.

# Om hyalotekit från Långban.

#### Af G. LINDSTRÖM.

[Meddeladt den 9 November 1887 genom A. E. Nordenskiöld.]

Uti en i Geologiska Föreningens Förhandlingar, Band 3, sid. 376—384 tryckt uppsats, benämnd »Nya mineralier från Långban», beskref Professor Nordenskiöld ett af honom nyss förut upptäckt blysilikat, åt hvilket han gaf namnet Hyalotekit på grund af dess egenskap att vid upphettning smälta till ett klart, ofärgadt glas. Författaren redogör i nämnde uppsats för mineralets yttre egenskaper, blåsrörsförhållanden m. m., men någon fullständig analys meddelas ej. Nordenskiöld anför endast en ofullbordad analys, hvilken gaf följande tal:

Kiselsyra	39,62
Blyoxid	25,30
Baryt	20,66
Kalk	7,00
Glödgningsförlust	0,82.

Dessutom litet lerjord, kali m. m. Analysen visar att hyalotekiten har en ganska ovanlig sammansättning. Någon fullständig kemisk undersökning af mineralet har likväl icke sedermera blifvit utförd.

Då mineralet först anträffades var det mycket sällsynt, men sedan dess har mera erhållits, så att ett ganska rikligt undersökningsmaterial småningom förvärfvats för Riksmusei mineralogiska afdelning. Jag har derföre trott det vara skäl att göra en ny analys, desto mera som mineralet redan längesedan blifvit upptaget i de mineralogiska handböckerna, ehuru dess plats på grund af den ofullständigt kända kemiska sammansättningen icke kunnat med säkerhet bestämmas.

Det visade sig snart att mineralet hade en vida mera komplicerad sammansättning än man från början förmodat. första analysen gaf omkring fem procents förlust och en förnyad analys gaf samma resultat. Det var således tydligt att förlusten icke berodde på något fel i analyserna, utan att mineralet innehöll några beståndsdelar, som icke gifvit sig tillkänna vid deras utförande. Att dessa beståndsdelar tillhörde de mera flygtiga hade jag grundade skäl att antaga. Jag förvissade mig derom genom att afryka en afvägd mängd af mineralet med fluorväte och svafvelsyra och väga den erhållna sulfatblandningen. Det visade sig då, att de sökta ämnena icke funnos i denna, emedan dess vigt helt nära öfverensstämde med hvad räkningen fordrade att jag borde erhålla, då de vid analyserna bestämda baserna beräknades såsom sulfater. Jag profvade då mineralet på borsyra och fluor, hvilka båda befunnos närvarande. Då äfven dessa ämnen blifvit bestämda gick analysen ihop, såsom synes af nedanstående redogörelse. Det har redan förut blifvit sagdt att flera, om än icke hvar för sig fullständiga, analyser hafva blifvit utförda. De ziffror, som här anföras äro derföre till en del medeltal af två eller tre olika bestämningar.

Analys of hyalotekit.

v		
		Atomförhållande
Kiselsyra	39,47	1,316
Blyoxid	25,11	0,225
Baryt	20,08	0,262
Kalk	7,82	0,279
Kopparoxid	0,09	0,002
Manganoxidul	0,29	0,008
Berylljord	0,75	0,060
Talkjord	0,09	0,005
Kali	0,89	0,019
Natron	0,17	0,005

öfversigt af k. vetensk.-akad. förhandlingar 1887, N:o 9. 591

Lerjord	0,18	simultinated
Jernoxid	0,06	
Borsyra	3,73	0,107
Fluor	0,99	0,052
Chlor	0,06	0,002
Glödgningsför	lust 0,59	
	100,37	

Afgår syre motsvarande fluor

och chlor 
$$0,43$$
  $99,94$ .

Det torde icke falla sig så lätt att ur denna invecklade sammansättning beräkna den sannolikaste formeln, men om man ej fäster afseende vid de obetydliga qvantiteterna lerjord och jernoxid, så visar analysen att borsyran, oxiderna, kiselsyran och fluoren (chloren) förhålla sig såsom

eller

Om man jemnar af dessa tal till

och fördubblar, blir förhållandet

Den enklaste formel, som härur kan härledas, är nedanstående

$$12(RO, 2SiO^2) + 3RO, 2BO^3 + RFI.$$

Analysen visar att mineralet är ovanligt surt. Om den ofvan antagna förutsättningen för formeln är rigtig, så utgör silikatbeståndsdelen ett fyrfaldt silikat. Så sura silikater äro mycket sällsynta. Af vattenfria känner man endast ett, nämligen petalit. Mineralets berylljordhalt, hvilken blifvit kontrollerad genom noggranna försök, är ganska anmärkningsvärd, då något berylljordshaltigt mineral icke förut blifvit träffadt vid de vermländska grufvorna. Det torde derföre vara skäl att vid undersökning af mineral från Långban ej försumma att äfven pröfva dem på berylljord. Till den karakteristik af mineralet,

som Nordenskiöld och Des Cloizeaux<sup>1</sup>) lemnat, har jag i öfrigt intet att tillägga.

Mineralet har hittills endast träffats vid Långbans jerngrufva. Vid denna för sin rikedom på sällsynta och ovanliga mineral verldsbekanta grufva har äfven erhållits tvenne andra blysilikat, ganomalit och melanotekit, hvilka innehålla förutom blyoxid, det förra hufvudsakligen kalk och manganoxidul, och det sednare jernoxid såsom baser. Dessa förekomma dock icke uteslutande vid Långban. Ganomaliten har äfven anträffats vid Jakobsbergs hausmannitskärpning nära Nordmarken och melanotekiten har på sednare åren blifvit funnen vid stora Pajsbergsgrufvan. Begge dessa malmfyndigheter äro liksom Långbansgrufvan belägna i Filipstads bergslag.

På tal om ganomaliten begagnar jag här af särskild anledning tillfället att ånyo upprepa, att den i min uppsats om ganomaliten från Jakobsberg2) intagna och af mig verkställda analysen af detta mineral blifvit utförd på fullkomligt rent analysmaterial, hvilket deremot icke är fallet med de i bergmästaren A. SJÖGRENS<sup>3</sup>) afhandling om samma mineral anförda och af Herr Wiborgh verkställda analyserna. Herr Sjögren skrifver ju sjelf efter redogörelsen för analyserna och de formler, som han anser kunna ur dem härledas: »Analysmaterialiet var nemligen icke rent från glimmer, hvadan sammansättningen med säkerhet kan konstateras först då analys på rent material blifvit gjord.» Under sådana förhållanden kan jag derföre icke finna mig tillfreds med att RAMMELSBERG4) genom en hopjemkning af mina och Wiborghs analyser uppställt en annan formel för mineralet än den, som jag på grund af min analys anser bäst motsvara mineralets sammansättning.

<sup>1)</sup> Bulletin de la société minéralogique de France. T. 1, s. 9.

<sup>2)</sup> Geol. Fören. Förh. Band 6, s. 662.

<sup>3)</sup> Ibid., s. 531.

<sup>4)</sup> Handbuch der Mineralchemie. Ergänzungsheft. Leipzig 1886, s. 109. Ram-Melsberg skrifver att Wiborgh analyserat ganomalit från Långban. Detta är ett misstag. W:s analyser äro äfven utförda på mineral från Jakobsberg.

öfversigt af k. vetensk.-akad. förhandlingar 1887, N:o 9. 593

Uti Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie etc. 1884, Band 2, s. 1991, finnas de förut omnämnda analyserna äfven meddelade, men med följande anmärkning: »Zwei von J. WIBORGH und eine von G. LINDSTRÖM ausgeführte Analysen werden auf ein Bleicalciumsilikat bezogen, ohne aber dass die angegebenen Verhältnisszahlen untereinander übereinstimmen.» Anmärkningen är fullkomligt riktig, men af det som förut blifvit sagdt om de använda analysmaterialiens olika renhet inses lätt att den bristande öfverensstämmelsen har en mycket naturlig förklaringsgrund.

#### Skänker till Vetenskaps-Akademiens Bibliothek.

(Forts. från sid, 588.)

Toronto. Meteorological service of the dominion of Canada.

Report. Year 1884. 8:o.

Monthly weather review. Year 1886: 9-12; 1887: 1-8. 4:o.

Utrecht. K. Nederlandsch meteorologisch Instituut.

Meteorologisch Jaarboek. Jaarg. 38(1886). Tv. Fol.

SCHOKKER, A. E. A., Les perturbations atmosphériques, étudiées au moyen d'observations horaires. Publié par l'Institut météorologique. Utrecht 1886. Fol.

Washington. Chief signal office U. S. Army.

Summary and review of international meteorological observations. Year 1883: Results; 1884: 8-12; 1885: 1-12; 1886: 1-7. 4:o.

Monthly weather review. Vol. 13(1885): 8-12; 14(1886): 1-12; 15(1887): 1-2; 6. 4:o.

Weather maps, 7 A.M., 3 & 10 P.M. Year  $1887: \frac{1}{1} - \frac{31}{3}$ . Fol.

Tri-day meteorological record. Year 1878: 1-4. Tv. Fol.

Wien. K. K. Centralanstalt für Meteorologie und Erdmagnetismus. Jahrbücher. Bd. 30(1885). 4:o.

Beobachtungen an 16 Stationen in Oesterreich... Jahr 1886: 1-12. 4:o.

» der k. k. Centralstation Hohe Warte bei Wien. Jahr 1886: 1-2. 8:o.

Zürich. Schweizerische meteorologische Centralanstalt.

Annalen. Jahrg. 22(1885). 4:o.

Meteorologische Beobachtungen an 15 Stationen der Schweiz. Jahr 1886: 1-12. 4:o.

## Utgifvare och författare.

NERMAN, G., Bidrag till kännedom af förhållandet mellan nederbörd och afdunstning. Sthm 1886. 4:0.

Augustin, F., Über die jährliche Periode der Richtung des Windes. Th. 2. Prag 1887. 8:0.

Denza, F., Sulla inversione della temperatura nel gennajo 1887. Milano 1887. 8:0.

Ferrari, C., Typischer Gang der Registrir-Instrumente während eines Gewitters. 8:0.

KAMMERMANN, A., Comparaison des indications du thermomètre à boule mouillée dans l'après-midi et le minimum de temperature pour differents lieux. Genève 1887. 8:o.

LIZNAR, J., Über den Stand des Normalbarometers des meteorologischen Institutes in Wien... Wien 1886. 8:o.

PICHE, A., Le climat de Pau . . . Pau 1886. 4:o.

De la prévision du temps à courte échéance à l'aide du baromètre dans le dép. des Basses-Pyrénées. Éd. 2. Pau 1886. 8:o.
Les méthodes d'investigation scientifique et leur application à

la science des climats. Bruxelles 1887. 8:0.

(Forts. å sid. 620.)

Öfversigt af Kongl. Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar 1887. N:o 9. Stockholm.

# Bergjums Fanerogamer i blomningsföljd.

Af B. Högrell.

[Meddeladt den 9 November 1887 genom V. B. WITTROCK.]

Bergjums socken i Vestergötland är belägen på något öfver  $1^{1}{}'_{2}$  mils afstånd i nordost från Göteborg, öfver  $1^{1}{}'_{2}$  mil öster om Göta elf, eller på 57° 47—52′ latitud. Arealen är nära  $3^{1}{}'_{4}$  qvadratmil; markens höjd öfver hafvet 100 till 430 fot. Bergsgrunden är gneis. Den odlade jorden består mest af lera. I större utsträckning fins ljungbevuxen mark med mossar och sjöar; på spridda ställen barrskog.

Det torde medgifvas, att det skulle vara intresserande, om man för den blidare årstiden kunde uppställa ett blomsterkalendarium, hvilket så nära som möjligt angåfve den tidsordning, i hvilken vara fanerogamers blomning inträffar. Fastän ett sådant icke kan blifva exakt, så kan man åtminstone komma närmare dermed än att blott utsätta blomningsmånader, såsom i flororna. Till ett sådant kalendarium fins väl redan ej obetydligt material. Ty man har mångenstädes antecknat vegetationens utveckling, som exempel hvarpå, utom hvad som i den vägen är bekant efter svenske iakttagare, äfven kan erinras om Petersburgsbotanisterne Mercklins och Herders sysselsättning dermed, då den förre förde journal öfver 186 växter 1847—52 och den senare antecknade blomningstidens början och slut för 113 arter 1857—67 och i flera år derefter antecknade blomningstid m. m. för 663 arter. Ett nytt bidrag till kännedom om svenska växters

596 högrell, bergjums fanerogamer i blomningsföljd.

blomningstid torde de anteckningar kunna blifva, hvilkas resultat härunder meddelas.

För att få antalet observerade arter till 500, hafva utom de 427 arter, som funnits vildt växande i Bergjums socken, äfven valts några odlade till jemförelse samt några vildt växande i närgränsande socknar. Alla ej i Bergjum vildt växande arter hafva fått en särskild nummerföljd från 1) till 73). Uppgifterna äro grundade på trägna iakttagelser de 5 åren 1880—84, med biträde af studenter m. fl. Några få luckor hafva blifvit oundvikliga. Lemna minor, Thalictrum simplex, Polygonum amphibium och Phragmites communis, hvilka här ej blommade, hafva fått plats efter sin blomningstid på andra orter.

Nummerföljden har bestämts efter första blomningsdagen först och främst 1881, det år då blomningen varit som mest försenad, dernäst 1880, sedan i tidsordning 1882, 1883, 1884.

		Första blomningsdagen				
1:0. De tidigast b mande växterna till	1990	1881.	1882.	1883.	1884.	Anm.
med Caltha.		,				
N:0.						
1. Tussilago Farfara	L 24 Mars	s 12 Apr.	23 Febr.	22 Mars	13 Febr.	
1) Galanthus nival	lis L. 20	17	23	16	13	i trädgård.
2. Corylus Avellana	L 27	22	25	28	29	
3. Alnus glutinosa GA	ERTN. 31	25	9 Mars	6 Apr.	15 Mars	
4. Stellaria media VI	LL 10 Apr.	28	9	11	26	
5. Anemone Hepatic	ea L. 10	28	25 .	9	1 Apr.	
6. Eriophorum vaginat	nm L. 10	28	26	10	5	
7. Draba verna L.	11	3 Maj	12	11	26 Mars	
8. Anemone nemoros	sa L. 12	3	3 Apr.	13	3 Apr.	
9. Gagea lutea KER.	11	8	11 Mars	16	27 Mars	
2) Daphne Mezere	um L. 18	8	10 Apr.	17	29	i trädgård.
10. Salix caprea L	17	11	3	20	3 Apr.	
11. Carex ericetorum	Poll. 17	11	10	20	11	
12. Chrysosplenium al	terni-					
folium L	20	11	9	18	28 Mars	
13. Populus tremula	L 20	12	9	20	4 Apr.	
14. Empetrum nigru	m L. 20	12	10	22	7	

			Första	blomnings	sdagen		Λnm.
		1880.	1881.	1882.	1883.	1884.	Ann.
15.	Luzula pilosa Willd	21 Apr.	13 Maj	3 Apr.	20 Apr.	0 Apr.	
16.	Ficaria verna Hups.	23	13	3	22	10	
17.	Luzula campestris DC.	24	13	4	24	8	
18.	Ulmus montana SM	23	14	7	24	8	
19.	Viola tricolor L	11	15	27	16	1	
20.	Salix repens L	17	15	14	21	8	
21.	Salix aurita L.	20	17	14	26	16	
	3) Salix viminalis L	20	18	14	25	13	planterad.
	4) Bellis perennis L	13	19	5	26	31 Mars	i trädgård
22.	Oxalis Acetosella L	21	20	17	7 Maj	28 Apr.	
23.	Salix cinerea L	22	20	18	6	15	
24.	Teesdalia nudicaulis						
	R. Br.	23	20	14	10	19	
25.	Carex præcox Jacq	23	20	17	10	21	
26.	Arabis Thaliana L	24	20	15	11	30	
27.	Myrica Gale L	24	20	22	8	21	
	5) Larix europæa DC.	29	20	21	5	22	planterad.
	6) Narcissus Pseudonar-						
	cissus L.	30	20	10	6	16	i trädgård
28.	Viola canina L.	19	21	17	1	26	
29.	Taraxacum officinale		•				
	Web.	27	21	14	26 Apr.	22	
30.	Adoxa Moschatellina L.	27	21	19	7 Maj	29	
	7) Populus nigra L	28	21	20	8	29	planterad.
31.	Antennaria dioica GÆRTN.	28	21	22	9	25	
32.	Caltha palustris L	29	21	27	11	30	
33.	Alchemilla vulgaris L.	29	21	27	11	30	
34.	Mercurialis perennis L.	30	21	25	12	З Мај	
35.	Cerastium semidecan-						
	drum L.	1 Maj	21	26	13	29 Apr.	
36.	Capsella Bursa pasto-						
	ris MED.	3	21	26	10	23	
37.	Lamium purpureum L.	4	21	26	11	21	

		Första	blomnings	dagen		
2:0. De senare vårväx- terna till Syrén.	1880.	1881.	1882.	1883.	1884.	A u m.
8) Populus balsamifera L.	29 Apr.	22 Maj	1 Maj	12 Maj	29 Apr.	planterad.
38. Fragaria vesca L.	30.	22	1	15	12 Maj	
39. Myrtillus nigra GILIB.	1 Maj	22	28 Apr.	15	13	
40. Pulsatilla vulgaris MILL.	1	22	29	16	11	
41. Ranunculus auricomus L.	29 Apr.	28	28	16	1	
42. Carex montana L	1 Maj	23	30	15	3	
43. Orobus tuberosus L	1	24	4 Maj	16	11	
44. Eriophorum angustifo-						
lium Roth	5 ;	24	4	17	13	
9) Orobus vernus L	6	24	7	18	12	i Lerums s:n.
45. Veronica arvensis L	14	24	7	19	15	
10) Ribes Grossularia L.	3	25	27 Apr.	13	30 Apr.	i trädgård.
11) Ribes rubrum L	9	25	1 Maj	13	7 Maj	
12) Primula veris L	10	25	30 Apr.	16	9	i Angereds s:n.
46. Poa annua L.	5	26	1 Maj	13 -	29 Apr.	
47. Cerastium vulgatum L.	5	26	2	14	1 Maj	
48. Glechoma hederacea L.	6	26	2	14	10	
49. Myosotis stricta Link.	6	26	5	14	2	
50. Erodium cicutarium						
L'HERIT.	7	26	6	16	4	
51. Geum rivale L.	8	26	3*	16	10	
52. Cardamine pratensis L.	9	26	4	15	12	
53. Salix fragilis L	10	26	4	17	11	
54. Anthoxanthum odora-						1
tum L	11	26	6	18	12	
55. Betula alba L.						
verrucosa Ehrh.	11	26	7	19	11	
odorata Bechst.		0.0		40	4.0	
56. Acer platanoides L	11	26	8	18	13	
57. Potentilla maculata		0.7		10	1.4	
Pourr.	8	27	4	13	14	
58. Pyrus Malus L. a au-		07	0	45	10	
stera WALLR.	8	27	6	15	13	
59. Trollius europæus L	10	27	4	16	14	
60. Carex dioica L.	11	27	10	16	15	
61. Carex cæspitosa L	13	27	10	16	16	

		Första blomningsdagen						
	1880.	1881.	1882.	1883.	1884.	Anm.		
13) Prunus Cerasu	s L. 14 Maj	27 Maj	10 Maj	17 Maj	13 Maj	i trädgård.		
62. Barbarea vulgaris R	.Br. 14	27	11	18	14			
63. Stellaria nemorum	L. 15	27	12	17	15			
64. Myosurus minimus	s L. 16	27	12	17	13			
65. Myosotis hispida				j				
Schlecht.	16	27	13	18	12			
66. Scirpus cæspitosus	s L. 17	27	11	13	13			
67. Myosotis versicolor	SM			_	16			
68. Plantago lanceolata	a L. 10	28	4	17	14			
69 Ajuga pyramidalis .	L 10	28	5	18	16			
70. Potentilla Tormen	tilla							
Scop.	10	28	8	19	18			
71. Prunus Padus L	11	28 -	10	21	19			
72. Viola palustris L.	13	28	3	19	14			
73. Carex vulgaris FR.	14	28	11	17	16			
74. Prunus spinosa L.	17	28	12	20	17			
75. Polygala vulgaris l	L 8	29	7	20	19			
14) Ribes nigrum l	L 12	29	11	21	18	i trädgård.		
76. Carex panicea L	17	29	12	19	18			
77. Carex digitata L	20	29	7	20	19			
78. Saxifraga granulata	a L. 20	29	16	21	18			
79. Quercus Robur L.	21	29	19	20	21			
80. Rubus Chamæmoru	ıs L. 23	29	21	25	22			
15) Prunus domesti	ea L. 16	30 -	14	20	15	i trädgård.		
81. Chærophyllum silvest	re L. 19	30	16	21	17			
82. Menyanthestrifolia	ta L. 21	30	10	22	19			
83. Spergula vernalis Wi	LLD. —	_			-	$1885^{\ 26}/_{5}$ .		
84. Barbarea stricta An	DRZ. 21	30	18	24	21			
85. Fagus silvatica L.	23	30	19	23	22			
86. Carex pilulifera L.	23	30	20	25	21			
87. Convallaria majalis	s L. 28	30	25	29	27			
16) Cotoneaster vi	ılga-					(1 T) (111 1		
ris LINDL	20	31	17	22	27	i Partilled socken.		
88. Veronica serpyllifol	lia L. 21	31	17	20	22			
89. Melandrium silves	tre							
ROEHL	22	31	17	23	21			

		Första blomningsdagen					
	1880.	1881.	1882.	1883.	1884.	Aum.	
90. Fraxinus excelsior L	26 Maj	31 Maj	18 Maj	25 Maj	19 Maj		
91. Trifolium pratense L.	27	31	10	26	23		
92. Sagina procumbens L.	29	31	24	1 Juni	26		
93. Carex juncella Fr	17	1 Juni	15	21 Maj	21		
94. Arctostaphylos Uva ursi							
Spreng	18	1	16	25	20		
95. Alopecurus prateusis L.	18	1	17	25	24		
96. Veronica Chamædrys L.	21	1	13	24	20		
97. Ranunculus acris L	21	1	18	24	22		
17) Pyrus communis L.	22	1	16	24	19	i trädgård.	
98. Carum Carvi L	23	1	2	2 Juni	22		
99. Rumex Acetosa L	24	1	19	23 Maj	21		
100. Myrtillus uliginosaDREJ.	25	1	19	24	22		
101. Scleranthus perennis L.	21	2	18	22	19		
102. Pedicularis palustris L.	21	2	19	25	23		
103. Cardamine amara L	21	2	20	23	24		
104. Trientalis europæa L	21	2	20	26	24		
105. Rumex Acetosella L	24	2	21	26	25		
106. Arenaria trinervia I	25	2	20	27	24		
107. Veronica agrestis L	26	2	21	27	25		
108. Stellaria uliginosa Murr.	26	2	22	28	27		
109. Juniperus communis L.	27	2	23	28	26		
18) Pyrus Malus L. (od-							
lad Apel)	28	2	20	29	25	i trädgård.	
110. Salix pentandra L	28	2	22	29	28		
111. Scleranthus annuus L.	29	2	18	28	21		
112. Vaccinium vitis idæa L.	18	3	16	25	23		
113. Myosotis arvensis All.	23	3	18	27	20		
114. Berberis vulgaris L	24	3	19	28	26		
19) Narcissus poëticus L.	25	3	21	30	26	i trädgård.	
115. Lotus corniculatus L	25	3	24	2 Juni	30		
116. Viscaria vulgaris ROEHL.	27	3	26	1	1 Juni		
117. Hieracium vulgatum Fr.	27	3	28	2	30 Maj		
118. Scorzonera humilis L.	28	3	10	27 Maj	26		
119. Veronica officinalis L.	28	3	26	31	4 Juni		
120. Pedicularis silvatica L.	29	3	27	30	24 Maj		

		Första	blomning	sdagen		Anm.
	1880.	1881.	1882.	1883.	1884.	Anm.
						1
121. Potentilla argentea L.	29 Maj	3 Juni	28 Maj	31 Maj	6 Juni	1
20) Hesperis matrona-						
lis L	29	3	28	1 Juni	29 Maj	i trädgård.
122. Pinus Abies L.	30	3	27	29 Maj	28	
123. Cerastium arvense L			_	_		1887 Juni.
21) Rheum Rhaponti-						
cum L	31	3	28	2 Juni	29	i trädgård.
124. Pinus silvestris L	31	3	29	1	30	
125. Nuphar lutenm Sm	16 Juni	3	1 Juni	2	4 Juni	
126. Carex acuta L.	24 Maj	4	21 Maj	29 Maj	1	
127. Andromeda polifolia L.	27	4	25	31	30 Maj	
128. Paris quadrifolia L	27	4	26	1 Juni	31	1
22) Stellaria Holostea L.	28	4	25	1	31	i Lerums s:n
129. Carex canescens L	29	4	26	2	30	
130. Hieracium Pilosella L.	29	4	27	3	1 Juni	
131. Turritis glabra L	1 Juni	4	25	2	1	
132. Thlaspi arvense L	2	4	25	3	1	
23) Aesculus Hippoca-						
stanum L	3	4	26	2	2	planterad.
133. Ranunculus repens L	27 Maj	5	24	4	29 Maj	
134. Carex stricta Good	28	5	21	3	30	
135. Carex Oederi Ehrh	29	5	25	3	2 Juni	
136. Carex limosa L	_	_	_			1885 Juni.
137. Ranunculus polyanthe-	1					
mos L.	29	5	26	4	2	
138. Oxycoccus palustris						
PERS,	31	5	28	4	3	
139. Alopecurus genicula-						1
tus L.	1 Juni	5	29	3	3	

		Första	blomning	sdagen		
3:0. De tidigaste som- marblommorna från och	1880.	1881.	1882.	1883.	1884.	Anm.
med Syringa till och med Rosa.						
140. Convallaria Polygona-	T. I					
tum L	28 Maj	6 Juni	27 Maj	2 Juni	1 Juni	
141. Vicia sepium L.	28	6	28	3	1	
24) Syringa vulgaris L.	29	6	27	4	2	planterad.
142. Arenaria serpyllifolia L.	29	6	28	4	31 Maj	•
143. Rubus saxatilis L	30	6	28	3	2 Juni	
25) Lupinus pereunis L.	31	6	27	4	3	i trädgård.
144. Callitriche polymorpha						
LÖNNR.	31	6	29	5	3	
145. Cornus suecica L	2 Juni	6	30	31 Maj	4	
146. Matricaria inodora L.	3	6	31	4 Juni	3	
147. Lamium album L	30 Maj	7	23	6	3	
148.Callitriche stagnalisScop.	31	7	28	5	4	
26) Aquilegia vulgaris L.	2 Juni	7	30	6	4	i trädgård.
149. Sorbus Aucuparia L	3	7	31	5	8	
150. Carex hirta L.	4	7	31	5	4	
151. Chelidonium majus L.	27 Maj	8	26	5	6	
152. Carex vesicaria L	30	8	27	6	4	
153. Carex teretiuscula Good.		n-state.		_		1885 Juni.
154. Sinapis arvensis L	31	8	27	8	5	
155. Polygonum viviparum L.	31	8	29	7	4	
156. Anthyllis Vulneraria L.	1 Juni	8	28	7	5	
157. Carex ampullacea Good.	1	8	29	7	6	
158. Batrachium heterophyl-						
ium Gray	1	8	30	6	6	
159: Carex leporina L.	2	8	31	8	3	
160. Carex filiformis L	3	8	29	7	5	
161. Carex muricata L	3	8	2 Juni	7	6	
162. Geranium Robertia-						
num L		9	26 Maj	6	5	
163. Actæa spicata L	29 Maj	9	27	7	3	
164. Trifolium repens L		9	30	10	4	
165. Sagina subulata PRESL.	3	9	29	8	4	
166. Lamium amplexicaule L.	27 Maj	10	25	8	7	

		Första	blomnings	dagen		~Anm.
	1880.	1881.	1882.	1883.	1884.	ann.
167. Potentilla Anserina L.	28 Maj	10 Juni	26 Maj	6 Juni	31 Мај	
168. Geranium silvaticum L.	29	10	28	5	4 Juni	
169. Ranunculus Flammula L.	31	10	29	5	5	
170. Majanthemum bifolium						
Schmidt	4 Juni	10	1 Juni	9	5	
171. Carex stellulata Good.	5	10	3	4	4	
172. Brassica campestris L.	6	10	4	6	7	
173. Matricaria Chamo-						
milla L.	28 Maj	11	27 Maj	9	5	
174. Melica nutans L.	29	11	27	10	3	
175. Pinguicula vulgaris L.	30	11	28	7	4	
176. Montia fontana L	31	11	30	8	3	1
27) Convallaria multi-						
flora L	2 Juni	11	28	7	7	i Lerums s:n.
28) Polemonium cœru-			5			
leum L	3	11	30	9	7	i trädgård.
177. Silene rupestris L	7	11	31	8	6	
178. Cratægus oxyacantha L.	8	11	31	12	8	
29) Cratægus monogyna						
JACQ	9	11	4 Juni	10	9	planterad.
179. Melampyrum silvati-						
cum L,	1	12	31 Maj	5	7	
180. Eleocharis palustris R.			,			i
BR	2	12	2 Juni	9	1 5	
181. Rhinanthus minor EHRH.	3	12	19 Maj	4	6	
182. Nardus stricta L.	4	12	3 Juni	7	4	
30) Calla palustris L	7	13	5	10	8	i Angereds sin
31) Armeria elongata						
Косн	9	13	5	12	7	i Angereds s:n
183. Polygonum aviculare L.	31 Maj	14	30 Maj	12	4	
184. Chrysanthemum Leu-						
canthemum L.	1 Juni	14	31	10	7	
185. Stellaria graminea L	2	14	31	13	8	
186. Hieracium Auricula L.	2	15	30	9	3	
32) Geranium sanguine-						
um L.	3	15	4 Juni	12	11	

		Första	blomning	sdagen		
	1880.	1881.	1882.	1883.	1884.	Anm.
187. Achillea Millefolium L.	4 Juni	15 Juni	31 Maj	7 Juni	6 Juni	
188. Ervum hirsutum L	5	15	31	12	8	
189. Carex pulicaris L	6	15	31	16	5	1
190. Lemna minor L.	_					ej blommat.
33) Sorbus suecica Krok	7	15	1 Juni	12	9	planterad.
191. Euphrasia officinalis L.	3	16	2	11	6	
34) Pæonia officinalis L.	3	16	2	12	5	i trädgård.
192. Carex pallescens L	3	16	3	10	8	-
193. Sedum annuum L	4	16	3	13	10	
194. Carex vulpina L.	5	16	4	11	11	
195. Carex pauciflora Lightf.	6	16	4	13	9	
196. Spergula arvensis L	8	16	5	11	8	
197. Lathyrus pratensis L	8	16	6	12	9	
198. Rhamnus Frangula L.	9	16	7	13	11	
199. Campanula rotundifo-						
lia L	9	16	8	14	8	
200. Melampyrum pratense L.	2	17	1	15	7	
201. Trifolium procumbens L.	8	17	5	16	11	
35) Lithospermum ar-						
vense L.	9 .	17	_		***************************************	i Bohus ruiner.
202. Glyceria fluitans R. Br.	10	17	8	13	11	
203. Stellaria graminea L. v.						
palustris Murr	4	18	31 Maj	14	7	
204. Festuca ovina L.	4	18	4 Juni	10	8	
205. Poa trivialis L.	9	18	7	14	8	
206. Spergularia rubra PRESL.	10	18	6	13	11	
207. Rumex domesticus Hn.	11	18	9	14	10	
208. Bromus mollis L	12	18	8	16	11	
209. Crepis præmorsa Tausch	8	19	5	14	9	de propie anno
36) Phyteuma spicatum L.	_	19		15		∫å Jonsered,
210. Sedum acre L.	9	19	7	15	11	) odlad.
211. Vicia Cracca L	9	19	8	14	12	I
212. Leontodon hispidus L.	9	19	8	16	11	
213. Anthemis arvensis L	10	19	7	17	13	
214. Plantago media L	11	19	9	18	16	
215. Carex irrigua Sm.		_	-	_	_	1887 %.

	1880.	1881.	1882.	1883.	1884.	Anm.
216. Poa pratensis L	13 Juni	19 Juni	8 Juni	15 Juni	18 Juni	
217. Rubus idæus L	8	20	31 Maj	16	5	
218. Lychnis Flos cuculi L.	9	20	8 Juni	15	13	
219. Batrachium sceleratum						
Тн. Fr	11	20	12	17	11	
37) Triglochin mariti-						
mum L	12	20				i Angereds s:n.
220. Myosotis palustris Roth	13	20	12	22	18	
221. Triglochin palustre L.	15	20	11	18	14	
222. Comarum palustre L.	15	20	12	17	15	
223. Centaurea Cyanus L	16	20	14	18	15	
224. Leontodon autumnalis L.	17	20	10	19	13	
225. Trichera arvensis						
Schrad.	18	20	12	19	15	
226. Chenopodium Bonus						
Henricus L	18	20	13	19	14	
227. Lycopsis arvensis L	10	21	8	18	16	
38) Thymus Serpyllum L.	14	21	12	_		å Jonsered.
228. Cirsium palustre Scop.	14	21	13	15	11	, one of the state
229. Avena pratensis L	15	21	11	19	16	
230. Ervum tetraspermum L.	15	21	.12	17	18	
231. Geum urbanum L	16	21	14	19	16	
232. Galium palustre L	17	21	11	20	18	
233. Raphanus Raphani-						
strum L	18	21	16	20	17	1
234. Epilobium montanum L.	19	21	7	19	18	t f
235. Camelina silvestris						
Wallr	-		<u> </u>	20	18	
236. Galium boreale L	19	21	16	24	19	
237. Valeriana officinalis L.	10	22	9	21	14	1
39) Iris Pseudacorus L.	11	22	11	21	16	i Lerums s:n.
40) Echium vulgare L.	15	22	13	20	19	i Bohus ruiner
238. Silene nutans L	16	22	13	20	17	
239. Scrophularia nodosa L.	16	22	14	19	15	
240. Avena pubescens Huds.	17	22	11	18	16	
41) Medicago lupulina L.	18	22				i Angereds s:n

			:			
,	1880.	1881.	1882.	1883.	1884.	Anm.
241. Trifolium medium Hubs.	19 Juni	22 Juni	16 Juni	19 Juni	17 Juni	
42) Potentilla norvegica L.	20	22			_	å odladt fält.
242. Verouica scutellata L.	13	23	31 Maj	13	3	]
243. Trifolium arvense L	15	23	14 Juni	20	16	
244. Orchis maculata L	16	23	15	19	18	į
245. Erysimum cheiranthoi-						
des L	17	23	14	21	18	
246. Plantago major L	18	23	16	21	19	
247. Fumaria officinalis L	19	23	14	20	18	
248. Arnica montana L	20	23	17	20	19	
249. Hypochæris maculata L.	20	23	17	21	18	
250. Silene inflata Sm.	20	23	18	21	19	
251. Rosa canina L	21	23	19	21	20	
252. Rhinanthus major Енгн.	14	24	13	20	17	
253. Spiræa Filipendula L.	16	24	15	20	16	
254. Calamagrostis stricta						ŗ
P. B	18	24	17	22	18	
255. Hippuris vulgaris L	19	24	18	23	19	
256. Trifolium hybridum L.	20	24	19	22	20	
257. Rosa villosa L	22 -	24	21	1 Juli	23	
258. Viburnum Opulus L	23	24	22	26 Juni	22	
4:0. Högsommarens	A .					
blommor från Törnros						
till Ljung.						
259. Linum catharticum L.	18	25	15	21	19	
43) Lithospermum offi-						
cinale L	19	25		_	- '	i Bohus rainer.
260. Juneus conglomeratus L.	22	25	21	3 Juli	25	_
261. Hyoscyamus niger L	23	25			26	
262. Scirpus silvaticus L	24	25	23	1	26	
263. Senecio vulgaris L	16	26	27 Maj	22 Juni	30 Apr.	
264. Naumburgia thyrsiflora					,	
Rетсн.	18	26	17 Juni	1 Juli	25 Juni	

		Första	blomning	sdagen		
	1880.	1881.	1882.	1883.	1884.	Anm.
265. Platanthera bifolia						
Reich	19 Juni	26 Juni	18 Juni	27 Juni	28 Juni	
266. Urtica urens L	20	26	16	1 Juli	25	
267. Galeopsis Tetrahit L	20	26	19	26 Juni	1 Juli	
268. Papaver dubium L	21	26	21			
269. Juneus filiformis L	23	26	21	.6 Juli	25 Juni	
270. Dactylis glomerata L.	24	26	20	27 Juni	24	
271. Gentiana campestris L.	18	27	19	26	25	
272. Linnæa borealis L	19	27	16	22	20	
44) Euonymus europæa L.	22	27	19	26	24	planterad.
273. Epilobium palustre L.	23	27	21	2 Juli	25	
274. Chrysanthemum sege-						
tum L	24	27	22	1	26	
275. Erica Tetralix L	25	28	21	27 Juni	26	
276. Euphorbia Heliosco-						
pia L	26	28	23	1 Juli	25	
45) Galeopsis Ladanum L.	27	28	25	1	27	i Angereds s:n.
277. Platanthera chlorantha						
Cust	19	29	17	3	26	
278. Jasione montana L	20	29	17	23 Juni	28	
279. Pyrola rotundifolia L.	28	29			_	,
280. Briza media L.	26	<b>3</b> 0	24	27	25	1
281. Pimpinella Saxifraga L.	28	30	27	29	27	
282. Anthemis tinctoria L.	29	30			27	1
283. Rubus fruticosus L	19	1 Juli	17	29	22	
284. Crepis tectorum L	23	1	20	29	27	
285, Solanum Dulcamara L.	25	1	24	30	27	
286. Festuca rubra L.	29	1	27	30	26	
287. Rhynchospora fusca						
ROEM. & SCH.	24	2	23	1 Juli	27	
288. Radiola linoides Rотн.	25	2	24	30 Juni	29	
289. Prunella vulgaris L	26	2	26	1 Juli	30	
290. Aira flexuosa L.	27	2	25	1	28	
291. Cynosurus cristatus L.	29	2	27	1	30	
292. Sparganium simplex				4		
Huds	20	3	18	.7	26	

	1880.	1881.	1882.	1883.	1884.	Anm.
293. Campanula persici-			, 1			
folia L.	20 Juni	3 Juli	19 Juni	30 Juni	27 Juni	
294. Nymphæa alba L	25	3	28	10 Juli	. 29	
295. Erigeron acris L	26	3	26	2	30	
296. Epilobium angustifo-			1			
lium L.	26	3	27	2	1 Juli	
297. Poa nemoralis L	27	3	22	1	29 Juni	
298. Vicia angustifolia Rei-						
CHARD	<b>2</b> 8	3	24	1	30	
299. Chenopodium album L.	29	3	26	2	27	
46) Spiræa salicifolia L.	10	4	19	28 Juni	26	planterad.
300. Aethusa Cynapium L.	24	4	23	30	20 Juli	
47) Farsetia incana R.Br.	25	4			2	å odladt fält.
301. Solidago Virgaurea L.	26	4	25	3 Juli	1	ì
48) Bryonia alba L	27	4	26	1	1	i trädgård.
302. Myriophyllum alterni-						
florum DC	28	4	27	3	30 Juni	
303. Juneus articulatus L	30	4	29	2	30	
49) Circæa alpina L	24	5	19	1	26	å Jonsered.
304. Stachys silvatica L	26	5	26	4	29	
305. Holcus lanatus L	28	5	26	1	30	
306. Pyrola minor L.	29	5	28	1	30	
307. Juneus supinus Moench.			_		1 Juli	
308. Aegopodium Podagra-	]					
ria L.	25	6	23	1	29 Juni	(g
309. Achillea Ptarmica L	27	6	25	3	1 Juli	
310. Agrostis canina L	28	6	27	4	30 Juni	
311. Lampsana communis L.	30	6	26	1	1 Juli	1
312. Galium uliginosum L.	24	7	18	1	29 Juni	
313. Polygonum Convolvu-						1
lus L	25	7	25	8	30	
314. Heracleum sibiricum L.	26	7	24	2	1 Juli	and a
315. Juneus effusus L	26	7	28	4	1	
316. Peplis Portula L	_	_				1885 Juli
50) Vicia silvatica L	27	7	27	11	1	i Angereds s:
317. Aira cæspitosa L	.28	7	27	2	1	

		Första	blomning	sdagen		
	1880.	1881.	1882.	1883.	1884.	Anm.
318. Phleum pratense L	30 Juni	7 Juli	28 Juni	6 Juli	3 Juli	
319. Agrostis stolonifera L.	1 Juli	7	30	5	1	
320. Galeopsis speciosa Mill.	2	7	30	5	2	
321. Potamogeton prælongus						
Wulf	27 Juni	8	<b>2</b> 6	10	3	
322. Scutellaria galericu-						
lata L	28	8	28	3	3	
323. Dianthus deltoides L.	29	8			4	
51) Sherardia arvensis L.	1 Juli	8		_	_	i Partilled s:n.
324. Pyrola media Sw	2	8	30	11	2	
325. Festuca elatior L	2	8	1 Juli	3	30 Juni	
326. Sparganium ramosum						[
Huns	25 Juni	9	28 Juni	2	30	
327. Camelina sativa Fr	26	9	25	3	29	
328. Nasturtium palustre DC.	27	9	24	2	1 Juli	
329. Pyrola secunda L	27	9	26	5	3	
330. Selinum Carvifolia L.	28	9	26	6	2	
331. Melampyrum crista-						
tum L	30	9	28	—	_	
332. Lonicera Periclyme-						
num L	3 Juli	9	1 Juli	12	3	
333. Anagallis arvensis L	26 Juni	10	23 Juni	-	16 Juli	
334. Ononis hircina Jacq	27	10	26	7	1	Andrew Common
52) Sambucus nigra L.	28	10	27	2	1	planterad.
335. Scirpus lacustris L	29	10	26	5	4	
336. Hypericum quadrangu-						
lum L	30	10	28	6	2	
337. Spiræa Ulmaria L	2 Juli	10	27	30 Juni	3	
338. Linaria vulgaris MILL.	5	10	2 Juli	4 Juli	6	
339. Alisma Plantago L	29 Juni	11	27 Juni	8	7	
340. Juneus squarrosus L	_		_	_	_	1887 Juli.
53) Humulus Lupulus L.	30	11	29	9	3	planterad.
341. Galium verum L	3 Juli	11	30	7	5	
342. Litorella lacustris L			_		_	1886 Juli.
343. Senecio silvaticus L	4	11	29	5	30 Juni	
54) Oenothera biennis L.	6	11	4 Juli	9	5 Juli	planterad.

		Första	blomning	sdagen		
	1880.	1881.	1882.	1883.	1884.	Anm.
344. Centaurea Jacea L	8 Juli	11 Juli	2 Juli	10 Juli	7 Juli	
345. Juneus bufonius L	29 Juni	12	27 Juni	8	3	
346. Euphrasia gracilis Fr.	29	12	28	9	1	
347. Sedum rupestre L	30	12	29	9	2	
348. Galium Aparine L.	1 Jali	12	27	10	5	,
349. Hypericum perfora-						
tum L	2	12	30	11	7	
350. Agrostemma Githago L.	3	13	29	9	4	
351. Veronica longifolia L.	7	13	3 Juli	12	13	
352. Galium Mollugo L	7	13	4	10	3	1
353. Bromus secalinus L	8	13	30 Juni	11	2	
55) Thymus Chamædrys						1
FR	_		_	_	. 5	i Nödinge.
56) Levisticum officinale						
Косн	8	13		_		i trädgård.
57) Silene Armeria L	6	14	5 Juli	13	6	i trädgård.
354. Hieracium umbella-						
tum L	8	14	6	13	7	
355. Trifolium filiforme L.	9	14	3	10	8	
356. Rumex crispus L	9	14	4	12	6	
357. Triodia decumbens P.B.	10	14	6	11	8	
358. Drosera rotundifolia L.	11	14	5	13	10	
359. Potamogeton natans L.	3	15	30 Juni	13	1	
360. Polygonum lapathifo-						
lium L	3	15	1 Juli	9	7	
361. Hypericum montanum L.	4	15	1	10	8	
58) Crepis paludosa						
Moench	5	15	3	11	8	i Angered.
362. Rumex obtusifolius L.	7	15	8	13	7	
363. Rumex conspersus Hn.	9	15	6	13	8	
364. Droscra intermedia		•				İ
HAYNE	12	15	8	15	9	
365. Polygonum Persicaria L.	7	16	6	10	9	1
366. Baldingera arundinacea						
Dum	8	16	5	13	7	
367. Subularia aquatica L.	9		_		8	

		Första	blomning	sdagen		1
	1880.	1881.	1882.	1883.	1884.	Anm.
59) Agrimonia Eupato-						
ria L	9 Juli	16 Juli	6 Juli	11 Juli	9 Juli	i Angered.
60) Torilis Anthriscus						
GMEL	10	16			_	∫i Lundby, Elfsborgs län.
368. Lysimachia vulgaris L.	10	16	9	12	9	; (Elisborgsian
369. Campanula Tracheli-	ŀ			I		
um L	11	16	8	13	10	
370. Sparganium natans Fr.	ā	17	30 Juni	9	11	
371. Urtica dioica L	6	17	30	11	8	
372. Narthecium ossifragum	1			1		
Huds.	7	17	4 Juli	14	10	
373. Hieracium rigidum Hn.	8	17	5	14	11	
61) Malva moschata L.	8 .	17	6	13	8	i trädgård.
374. Cirsium arvense Scop.	9	17	8	14	9	, and the second
62) Campanulalatifolia L.	10	17	7	13	12	i Angered.
63) Digitalis purpurea L.	10	17	8	13	13	i trädgård.
375. Lactuca muralis FRESEN.	7	18	5	12	9	
376. Rhynchospora alba VAHL	9	18	4	13	10	1
377. Cirsinm heterophyllum	i i					1
ALL	10	18	30 Juni	14	8	
378. Stachys palustris L	11	18	6 Juli	13	12	
64) Campanula rapun-				1		
culoides L.	10	19	8	14	10	i trädgård.
379. Impatiens noli tangere L.	11	19	7	14	11	
380. Clinopodium vulgare L.	11	19	6	12	13	
381. Calamagrostis arundi-						
пасеа Котн.	12	19	10	13	11	
382. Trifolium agrarium L.	13	19	30 Juni	14	8	
383. Triticum repens L	13	19	2 Juli	13	7	
384. Triticum caninum L.	15	19	10	15	11	
385. Typha latifolia L				_		1885 Juli.
386. Eleocharis acicularis						
R. Br.			_	_	11	(i Partilled
65) Lycopus europæus L.		are not			_	nära Berg-
187. Lobelia Dortmanna L.	11	20	9	14	10	jums gräns 1885.
188. Verbascum nigrum L.	12	20	8	16	13	, 2000.

	Första blomningsdagen					
	ı	r orsta	Diomning	suagen		Anm.
	1880.	1881.	1882.	1883	1884.	
389. Atriplex patula L. v.						
angustifolia Sm	14 Juli	20 Juli	13 Juli	18 Juli	14 Juli	
390. Lolium linicola SOND.	15	20		_		
391. Calamagrostis lanceo-						
lata Rотн	12	21	10	17	14	
66) Borago officinalis L.	<b>1</b> 3	21	8	16	12	i tradgård.
392. Lythrum Salicaria L	14	21	12	17	15	
393. Chenopodium polysper-						
mum L	14	21	13	18	14	
394. Lolium temulentum L.	<b>1</b> 5	21	30 Juni	19	15	
395. Angelica silvestris L	15	21	11 Juli	16	16	
396. Mentha arvensis L	16	21	10	19	13	,
397. Molinia cœrulea Моенсн	16	21	12	20	15	
67) Delphinium formo-						
sum L	12	22	11	17	12	i trädgård.
398. Calamagrostis epigejos						
Rотн	13	22	9	18	15	
399. Tanacetum vulgare L.	15	22	14	21	17	
400. Polygonum amphibium						
L. v. terrestre Reichard	Market N				_	ej blommat.
68) Allium oleraceum L.	14	23	13	20	16	i Angered.
401. Peucedanum palustre						
Moench	15	23	30 Juni	17	17	
402. Thalictrum simplex L.	_			-		ej blommat.
403. Juneus compressus Jacq.	***			_	18	
404. Carlina vulgaris L	19	23	17 Juli	21	18	
405. Cuscuta Trifolii BAB.		_		_	24	
			L			
- 0						
5:0. Sensommarens						
blommor från och med						
Ljung.						
406. Sonchus oleraceus L	10	24	9	13	12	
407. Sonchus asper All	13	24	11	16	12	
408. Sonchus arvensis L	15	24	13	16	18	
409. Calluna vulgaris Salisb.	15	24	14	22	16	

						1
		Första	blomning	sdagen		A
	1880.	1881.	1882.	1883.	1884.	Anm.
410. Odoutites rubra GILIB.	16 Juli	25 Juli	15 Juli	21 Juli	19 Juli	
411. Cirsium lanceolatum						
Scop.	17	25	15	22	17	
69) Ligustrum vulgare L.	13	26	11	19	15	i trädgård.
70) Tilia platyphyllos						
Scop	14	26	12	18	13	planterad.
412. Gentiana Pneumonan- the L	15	27 $23$ Aug.	14	21	16	
sum L	19	28 Juli	16	26	20	
414. Succisa pratensis				-		
Moench.	19	28	18	25	21	
415. Tilia europæa L.	20	28	17	27	18	
71) Verbascum Thapsus L.	21	29	17	27	22	i trädgård.
416. Drosera longifolia L	18	30	16	29	24	
417. Phragmites communis						
Trin.		_	_	_	_	ej blommat
418. Sedum Telephium L	20	1 Aug.	17	27	26	
419. Polygonum Hydropi-						
per L	21	1	17	27	19	
420. Artemisia vulgaris L	27	1	25	2 Aug.	31	
421. Utricularia intermedia						
HAYNE	_	_	_			1886 Juli.
422. Utricularia ochroleuca						
R. Hy		_	_		-	1886 Juli.
423. Bidens tripartita L	25	2	23	1	27	
424. Lappa minor DC	26	2	22	1	30	
72) Papaver somnife-						
rum L	27	2	20	31 Juli	30	i trädgård.
73) Bidens cernua L	26	3	23	2 Aug.	28	i Angered.
425. Carduus crispus L.	27	3	25	27 Juli	29	
426. Inula salicina L	29	3	27	31	29	
427. Gnaphalium silvaticum L.	28	9	24	5 Aug.	2 Aug	

Anm. Stellaria media, Bellis perennis, Viola tricolor och Senecio vulgaris hafva öfvervintrat i blomningstillstånd de mildaste vintrarne.

## Register.

	N:o		N:o
Acer platanoides	56.	Artemisia vulgaris	
Achillea Millefolium		Atriplex patula v. angustifolia	
Ptarmica		Avena pratensis	
Actæa spicata		pubescens	240.
Adoxa Moschatellina	30.		
Aegopodium Podagraria	308.	Baldingera arundinacea	<b>36</b> 6.
Aesculus Hippocastanum	132, 23).	Barbarea stricta	84.
Aethusa Cynapium	300.	vulgaris	62.
Agrimonia Eupatoria	367, 59).	Batrachium heterophyllnm	158.
Agrostemma Githago	<b>35</b> 0.	sceleratum	219.
Agrostis canina	310.	Bellis perennis	21, 4).
stolonifera	319.	Berberis vulgaris	114.
Aira cæspitosa	317.	Betula alba	55.
flexuosa	290.	Bidens cernua	424, 73).
Ajuga pyramidalis	69.	tripartita	<b>42</b> 3.
Alchemilla vulgaris	33.	Borago officinalis	321, 66).
Alisma Plantago	339.	Brassica campestris	172.
Allium oleraceum	400, 68).	Briza media	280.
Alnus glutinosa	3.	Bromus mollis	208.
Alopecurus geniculatus	139.	secalinus	353.
pratensis	95.	Bryonia alba	301, 48).
Anagallis arvensis	333.		
Andromeda polifolia	127.	Calamagrostis arundinacea	381.
Anemone Hepatica	5.	epigejos	398.
nemorosa	8.	lanceolata	391.
Augelica silvestris	395.	stricta	254.
Antennaria dioica	31.	Calla palustris	182, 30).
Anthemis arvensis	213.	Callitriche polymorpha	144.
tinetoria	282.	stagnalis	148.
Anthoxanthum odoratum	54.	Calluna vulgaris	409.
Anthyllis Vulneraria	156.	Caltha palustris	32.
Aquilegia vulgaris	148, 26).	Camelina sativa	327.
Arabis Thaliana		silvestris	235.
Arctostaphylos Uva ursi	94.	Campanula latifolia	374, 62).
Arenaria serpyllifolia		persicifolia	
trinervia		rapunculoides	
Armeria elongata	182, 31).	rotundifolia	199.
Arnica montana	248.	Trachelium	369.

### öfversigt af K. vetensk.-akad. förhandlingar 1887, N:0 9. 615

Capsella Bursa pastoris         36.         Circea alpina         303, 49)           Cardamine amara         103.         Cirsium arvense         374.           prateusis         52.         heterophyllum         377.           Carduus crispus         425.         lanceolatum         441.           Carex acuta         126.         palustre         228.           ampullacea         157.         Clinopodium vulgare         380.           cesspitosa         61.         Comarum palustre         222.           canescens         129.         Convallaria majalis         87.           digitata         77.         multiflora         176, 27).           dioica         60.         Polygonatum         140.           ericetorum         11.         Cornus suecica         145.           filiformis         160.         Corylos Avellana         2.           hirta         150.         Cotoneaster vulgaris         87, 16).           irigua         215.         Crategus monogyna         178, 29).           juncella         93.         oxyacantha         178.           leporina         159.         Crepis paludosa         361, 58).           mortana         42.		N:o		N:o
Prateusis	Capsella Bursa pastoris	. 36.	Circæa alpina	303, 49).
Carduus crispus         425.         lanceolatum         411.           Carex acuta         126.         palustre         228.           ampullacea         157.         Clinopodium vulgare         380.           cesepitosa         61.         Comarum palustre         222.           canescens         129.         Convallaria majalis         87.           digitata         77.         multifiora         176. 27.           dioica         60.         Polygonatum         140.           ericetorum         11.         Cornus snecica         145.           filiformis         160.         Corylus Avellana         2.           hirta         150.         Cotoneaster vulgaris         87. 16.           irrigua         215.         Cratægus monogyna         178. 29)           juncella         93.         oxyacantha         178.           leporina         159.         Crepis paludosa         361, 58).           limosa         136.         præmorsa         209.           limosa         136.         præmorsa         209.           paluscens         192.         paluscens         192.           paluscens         192.         paluscens         291. </td <td>-</td> <td></td> <td>•</td> <td></td>	-		•	
Carex acuta         126.         palustre         228.           ampullacea         157.         Clinopodium vulgare         380.           cæspitosa         61.         Comarum palustre         222.           canescens         129.         Convallaria majalis         87.           digitata         77.         multiflora         176, 27).           dioica         60.         Polygonatum         140.           ericetorum         11.         Cornus suecica         145.           filiformis         160.         Corylus Avellana         2.           hirta         150.         Cotoneaster vulgaris         87, 16).           irrigua         215.         Crategus monogyna         178, 29).           juncella         93.         oxyacantha         178, 29).           juncella         93.         oxyacantha         178, 29).           limosa         136.         præmorsa         209.           leporina         159.         Crepis paludosa         361, 58).           limosa         136.         præmorsa         209.           muricata         161.         Cascuta Trifolii         405.           Oederi         135.         Cynosurus cristatus	prateusis	. 52.	heterophyllum	377.
Carex acuta         126.         palustre         228.           ampullacea         157.         Clinopodium vulgare         380.           cæspitosa         61.         Comarum palustre         222.           canescens         129.         Convallaria majalis         87.           digitata         77.         multiflora         176, 27).           dioica         60.         Polygonatum         140.           ericetorum         11.         Cornus suecica         145.           filiformis         160.         Corylus Avellana         2.           hirta         150.         Cotoneaster vulgaris         87, 16).           irrigua         215.         Crategus monogyna         178, 29).           juncella         93.         oxyacantha         178, 29).           juncella         93.         oxyacantha         178, 29).           limosa         136.         præmorsa         209.           leporina         159.         Crepis paludosa         361, 58).           limosa         136.         præmorsa         209.           muricata         161.         Cascuta Trifolii         405.           Oederi         135.         Cynosurus cristatus	Carduus crispus	. 425.	lanceolatum	411.
cæspitosa         61.         Comarum palustre         222.           canescens         129.         Convallaria majalis         87.           digitata         77.         multiflora         176, 27).           dioica         60.         Polygonatum         140.           ericetorum         11.         Cornus suecica         145.           filiformis         160.         Corylus Avellana         2.           hirta         150.         Cotoneaster vulgaris         87, 16).           irrigua         215.         Cratregus monogyna         178, 29).           juncella         93.         oxyacantha         178.           leporina         159.         Crepis paludosa         361, 58).           limosa         136.         præmorsa         209.           montana         42.         tectorum         284.           muricata         161.         Cuscuta Trifolii         405.           Oederi         135.         Cynosurus cristatus         291.           pallescens         192.         Darphne Mezereum         9, 2).           pilulifera         86.         Delphinium formosum         397, 67).           precox         25.         Dianthus deltoid	Carex acuta	. 126.		
Convallaria majalis   87.	ampullacea	. 157.	Clinopodium vulgare	380.
digitata	cæspitosa	. 61.	Comarum palustre	222.
dioica	canescens	129.	Convallaria majalis	87.
ericetorum. 11. filiformis. 160. hirta 150. hirta 150. corylus Avellana 2. lirrigua 215. corategus monogyna 178, 29). oxyacantha 1778. leporina 159. corpis paludosa 361, 58). limosa 136. montana 42. muricata 161. coederi 135. cynosurus cristatus 291. pallescens 192. panicea 76. pauciflora 195. pilluifera 86. præcox. 25. pulicaris 189. stellulata 171. stricta 134. teretiuscula 153. vesicaria 152. vulgaris 73. vulpina 194. Carlina vulgaris 404. Carum Carvi 98. cortaurea Cyanus 223. semidecandrum 35. vulgatum 47. corylus Avellana 2. coryacantha 178. crepis paludosa 361, 58). præmorsa 209. montana 299. palucata 161. Cuscuta Trifolii 405. cynosurus cristatus 291. Dactylis glomerata 270. Daphne Mezercum 9, 2). Daphne Mezercum 9, 2). Dianthus deltoides 323. Digitalis purpurea 374, 63). Drosera intermedia 364. teretiuscula 153. longifolia 416. rotundifolia 358. vulgaris 73. vulpina 194. Echium vulgare 237, 40). Eleocharis acicularis 386. palustris 180. Centaurea Cyanus 223. Empetrum nigrum 14. Epilobium angustifolium 296. moutanum 234. palustre 273. vulgatum 47. Erica Tetralix 275. Chærophyllum silvestre 81. Erigeron acris 295. Ericophorum angustifolium 44. vaginatum 6. Ervim hirsutum 188. Chrysanthennum Leucanthemum 184. segetum 274. Erespermum 230.	digitata	. 77.	multiflora	176, 27).
filiformis         160.         Corylus Avellana         2.           hirta         150.         Cotoneaster vulgaris         87, 16).           irrigua         215.         Cratægus monogyna         178, 29).           juncella         93.         oxyacantha         178, 29).           leporina         159.         Crepis paludosa         361, 58).           limosa         136.         præmorsa         209.           montana         42.         tectorum         284.           muricata         161.         Cuscuta Trifolii         405.           Oederi         135.         Cynosurus cristatus         291.           pallescens         192.         Panicea         76.           pauciflora         195.         Daphne Mezereum         9, 2).           pilulifera         86.         Delphinium formosum         397, 67).           pilulifera         86.         Delphinium formosum         397, 67).           præcox         25.         Dianthus deltoides         323.           pullicari         189.         Digitalis purpurea         374, 63).           steitulusula         153.         Prosera intermedia         364.           teretiuscula         153. </td <td>dioica</td> <td>60.</td> <td>Polygonatum</td> <td>140.</td>	dioica	60.	Polygonatum	140.
hirta         150.         Cotoneaster vulgaris         87, 16).           irrigua         215.         Cratægus monogyna         178, 29).           juncella         93.         oxyacantha         178, 29).           leporina         159.         Crepis paludosa         361, 58).           limosa         136.         præmorsa         209.           montana         42.         tectorum         284.           muricata         161.         Cuscuta Trifolii         405.           Oederi         135.         Cynosurus cristatus         291.           pallescens         192.         Dactylis glomerata         270.           pauciflora         195.         Daphne Mezereum         9, 2).           pilulifera         86.         Delphinium formosum         397, 67).           præcox         25.         Dianthus deltoides         323.           pullicaris         189.         Digitalis purpurea         374, 63).           stellulata         171.         Draba verna         7.           stricta         134.         Drosera intermedia         364.           teretiuscula         153.         longifolia         416.           vulgaris         73.         <	ericetorum	. 11.	Cornus suecica	145.
irrigua         215.         Cratægus monogyna         178, 29).           juncella         93.         oxyacantha         178.           leporina         159.         Crepis paludosa         361, 58).           limosa         136.         præmorsa         209.           montana         42.         tectorum         284.           muricata         161.         Cuscuta Trifolii         405.           Oederi         135.         Cynosurus cristatus         291.           pallescens         192.         Daphle Mezerenm         9, 2).           pauciflora         195.         Daphne Mezerenm         9, 2).           pillefra         86.         Delphinium formosum         397, 67).           præcox         25.         Dianthus deltoides         323.           pulicaris         189.         Digitalis purpurea         374, 63).           stellulata         171.         Draba verna         7.           stricta         134.         Drosera intermedia         364.           teretiuscula         153.         longifolia         416.           vesicaria         152.         rotundifolia         358.           vulgaris         404.         Eleocharis ac	filiformis	<b>. 16</b> 0.	Corylus Avellana	2.
juncella	hirta	. 150.	Cotoneaster vulgaris	87, 16).
juncella	irrigua	. 215.	Cratægus monogyna	178, 29).
Iimosa	juncella	. 93.		
montana         42.         tectorum         284.           muricata         161.         Cuscuta Trifolii         405.           Oederi         135.         Cynosurus cristatus         291.           pallescens         192.         Pancelos         270.           panicea         76.         Dactylis glomerata         270.           pauciflora         195.         Daphne Mezereum         9, 2).           pilulifera         86.         Delphinium formosum         397, 67).           precox         25.         Dianthus deltoides         323.           pulicaris         189.         Digitalis purpurea         374, 63).           stellulata         171.         Draba verna         7.           stricta         134.         Drosera intermedia         364.           teretiuscula         153.         longifolia         416.           vesicaria         152.         rotundifolia         358.           vulgaris         73.         Echium vulgare         237, 40).           Carlina vulgaris         404.         Eleocharis acicularis         366.           Carlum Carvi         98.         Empetrum nigrum         14.           Jacea         344. <td< td=""><td>leporina</td><td>159.</td><td>Crepis paludosa</td><td>361, 58).</td></td<>	leporina	159.	Crepis paludosa	361, 58).
muricata         161.         Cuscuta Trifolii         405.           Oederi         135.         Cynosurus cristatus         291.           pallescens         192.         Panicea         76.         Dactylis glomerata         270.           pauciflora         195.         Daphne Mezereum         9, 2).         9, 2).         pilulifera         98.         Delphinium formosum         397, 67).         397, 67).         pilulifera         368.         Delphinium formosum         397, 67).         pilulifera         397, 67).         pilulifera         398.         pilulifera         374, 63).         pilulifera         286.         pilulifera         287, 40).         pilulifera	limosa	. 136.	præmorsa	209.
Oederi         135.         Cynosurus cristatus         291.           pallescens         192.           panicea         76.         Dactylis glomerata         270.           pauciflora         195.         Daphne Mezereum         9, 2).           pilulifera         86.         Delphinium formosum         397, 67).           precox         25.         Dianthus deltoides         323.           pulicaris         189.         Digitalis purpurea         374, 63).           stellulata         171.         Draba verna         7.           stricta         134.         Drosera intermedia         364.           teretiuscula         153.         longifolia         416.           vesicaria         152.         rotundifolia         358.           vulgaris         73.         rotundifolia         358.           vulpina         194.         Echium vulgare         237, 40).           Carliua vulgaris         404.         Eleocharis acicularis         386.           Carum Carvi         98.         palustris         180.           Cerastium arvense         123.         empetrum nigrum         14.           Epilobium angustifolium         296.           vulg	montana	42.	tectorum	284.
pallescens         192.           panicea         76.           pauciflora         195.           pilulifera         86.           præcox         25.           pulicaris         189.           stellulata         171.           stricta         134.           teretiuscula         153.           vesicaria         152.           vulgaris         73.           vulgaris         73.           vulpina         194.           Carliua vulgaris         404.           Carliua vulgaris         404.           Carum Carvi         98.           Centaurea Cyanus         223.           palustris         180.           Cerastium arvense         123.           vulgatum         47.           Cherophyllum silvestre         81.           Cheidonium majus         151.           Erica Tetralix         275.           Chenopodium album         299.           Bonus Henricus         226.           polyspermum         393.           Ervum hirsutum         188.           Chrysanthemum Leucanthemum         184.           Erysimum cheiranthoides <t< td=""><td>muricata</td><td>. 161.</td><td>Cuscuta Trifolii</td><td>405.</td></t<>	muricata	. 161.	Cuscuta Trifolii	405.
Panicea   76.   Dactylis glomerata   270.	Oederi	. 135.	Cynosurus cristatus	291.
pauciflora         195.         Daphne Mezereum         9, 2).           pilulifera         86.         Delphinium formosum         397, 67).           præcox         25.         Dianthus deltoides         323.           pulicaris         189.         Digitalis purpurea         374, 63).           stellulata         171.         Draba verna         7.           stricta         134.         Drosera intermedia         364.           teretiuscula         153.         longifolia         416.           vesicaria         152.         rotundifolia         358.           vulgaris         73.         Vulpina         194.         Echium vulgare         237, 40).           Carliua vulgaris         404.         Eleocharis acicularis         386.           Carum Carvi         98.         palustris         180.           Centaurea Cyanus         223.         Empetrum nigrum         14.           Jacea         344.         Epilobium angustifolium         296.           Cerastium arvense         123.         moutanum         234.           semidecandrum         35.         palustre         273.           vulgatum         47.         Erica Tetralix         275.      <	pallescens	. 192.		
pilulifera         86.         Delphinium formosum         397, 67).           præcox         25.         Dianthus deltoides         323.           pulicaris         189.         Digitalis purpurea         374, 63).           stellulata         171.         Draba verna         7.           stricta         134.         Drosera intermedia         364.           teretiuscula         153.         longifolia         416.           vesicaria         152.         rotundifolia         358.           vulgaris         78.         vulpina         194.         Echium vulgare         237, 40).           Carliua vulgaris         404.         Eleocharis acicularis         386.           Carum Carvi         98.         palustris         180.           Centaurea Cyanus         223.         Empetrum nigrum         14.           Jacea         344.         Epilobium angustifolium         296.           Cerastium arvense         123.         montanum         234.           semidecandrum         35.         palustre         273.           vulgatum         47.         Erica Tetralix         275.           Chærophyllum silvestre         81.         Erigeron acris         295. <td>panicea</td> <td>. 76.</td> <td>Dactylis glomerata</td> <td>270.</td>	panicea	. 76.	Dactylis glomerata	270.
præcox.         25.         Dianthus deltoides.         323.           pulicaris         189.         Digitalis purpurea.         374, 63).           stellulata         171.         Draba verna.         7.           stricta         134.         Drosera intermedia.         364.           teretiuscula         153.         longifolia.         416.           vesicaria         152.         rotundifolia.         358.           vulgaris         73.         Echium vulgare.         237, 40).           Carlina vulgaris         404.         Eleocharis acicularis.         386.           Carum Carvi         98.         palustris.         180.           Centaurea Cyanus         223.         Empetrum nigrum.         14.           Jacea         344.         Epilobium angustifolium.         296.           Cerastium arvense         123.         montanum.         234.           semidecandrum.         35.         palustre.         273.           vulgatum.         47.         Erica Tetralix.         275.           Chærophyllum silvestre.         81.         Erigeron acris.         295.           Chelidonium majus.         151.         Eriodium cicutarium.         50.	pauciflora	. 195.	Daphne Mezereum	9, 2).
pulicaris         189.         Digitalis purpurea         374, 63).           stellulata         171.         Draba verna         7.           stricta         134.         Drosera intermedia         364.           teretiuscula         153.         longifolia         416.           vesicaria         152.         rotundifolia         358.           vulgaris         73.         Vulpina         194.         Echium vulgare         237, 40).           Carliua vulgaris         404.         Eleocharis acicularis         386.           Carum Carvi         98.         palustris         180.           Centaurea Cyanus         223.         Empetrum nigrum         14.           Jacea         344.         Epilobium angustifolium         296.           Cerastium arvense         123.         montanum         234.           semidecandrum         35.         palustre         273.           vulgatum         47.         Erica Tetralix         275.           Chærophyllum silvestre         81.         Erigeron acris         295.           Chelidonium majus         151.         Eriophorum angustifolium         44.           Chenopodium album         299.         vaginatum         6.	pilulifera	86.	Delphinium formosum	397, 67).
stellulata         171.         Draba verna         7.           stricta         134.         Drosera intermedia         364.           teretiuscula         153.         longifolia         416.           vesicaria         152.         rotundifolia         358.           vulgaris         73.         rotundifolia         358.           vulpina         194.         Echium vulgare         237, 40).           Carliua vulgaris         404.         Eleocharis acicularis         386.           Carum Carvi         98.         palustris         180.           Centaurea Cyanus         223.         Empetrum nigrum         14.           Jacea         344.         Epilobium angustifolium         296.           Cerastium arvense         123.         montanum         234.           semidecandrum         35.         palustre         273.           vulgatum         47.         Erica Tetralix         275.           Chærophyllum silvestre         81.         Erigeron acris         295.           Chelidonium majus         151.         Eriophorum angustifolium         44.           Chenopodium album         299.         vaginatum         6.           Bonus Henricus	præcox	. 25.	Dianthus deltoides	323.
stricta       134.       Drosera intermedia       364.         teretiuscula       153.       longifolia       416.         vesicaria       152.       rotundifolia       358.         vulgaris       73.       Echium vulgare       237, 40).         Carliua vulgaris       404.       Eleocharis acicularis       386.         Carum Carvi       98.       palustris       180.         Centaurea Cyanus       223.       Empetrum nigrum       14.         Jacea       344.       Epilobium angustifolium       296.         Cerastium arvense       123.       montanum       234.         semidecandrum       35.       palustre       273.         vulgatum       47.       Erica Tetralix       275.         Chærophyllum silvestre       81.       Erigeron acris       295.         Chelidonium majus       151.       Eriophorum angustifolium       44.         Chenopodium album       299.       vaginatum       6.         Bonus Henricus       226.       Erodium cicutarium       50.         polyspermum       393.       Ervum hirsutum       188.         Chrysanthemum Leucanthemum       230.       Ervimum cheiranthoides       245.	pulicaris	189.	Digitalis purpurea	374, 63).
teretiuscula       153.       longifolia       416.         vesicaria       152.       rotundifolia       358.         vulgaris       73.       Echium vulgare       237, 40).         Carliua vulgaris       404.       Eleocharis acicularis       386.         Carum Carvi       98.       palustris       180.         Centaurea Cyanus       223.       Empetrum nigrum       14.         Jacea       344.       Epilobium angustifolium       296.         Cerastium arvense       123.       montanum       234.         semidecandrum       35.       palustre       273.         vulgatum       47.       Erica Tetralix       275.         Chærophyllum silvestre       81.       Erigeron acris       295.         Chelidonium majus       151.       Eriophorum angustifolium       44.         Chenopodium album       299.       vaginatum       6.         Bonus Henricus       226.       Erodium cicutarium       50.         polyspermum       393.       Ervum hirsutum       188.         Chrysanthemum Leucanthemum       245.       Erysimum cheiranthoides       245.         segetum       274.       Euonymus europæa       272, 44). <td>stellulata</td> <td>. 171.</td> <td>Draba verna</td> <td>7.</td>	stellulata	. 171.	Draba verna	7.
vesicaria         152.         rotundifolia         358.           vulgaris         73.         73.         73.         74.         75.         75.         75.         75.         75.         75.         75.         75.         75.         75.         75.         75.         75.         76.	stricta	. 134.	Drosera intermedia	364.
vulgaris       73.         vulpina       194.       Echium vulgare       237, 40).         Carliua vulgaris       404.       Eleocharis acicularis       386.         Carum Carvi       98.       palustris       180.         Centaurea Cyanus       223.       Empetrum nigrum       14.         Jacea       344.       Epilobium angustifolium       296.         Cerastium arvense       123.       montanum       234.         semidecandrum       35.       palustre       273.         vulgatum       47.       Erica Tetralix       275.         Chærophyllum silvestre       81.       Erigeron acris       295.         Chelidonium majus       151.       Eriophorum angustifolium       44.         Chenopodium album       299.       vaginatum       6.         Bonus Henricus       226.       Erodium cicutarium       50.         polyspermum       393.       Ervum hirsutum       188.         Chrysanthemum Leucanthemum       Leucanthemum       230.         Erysimum cheiranthoides       245.         segetum       274.       Euonymus europæa       272, 44).	teretiuscula	. 153.	longifolia	416.
vulpina       194.       Echium vulgare       237, 40).         Carliua vulgaris       404.       Eleocharis acicularis       386.         Carum Carvi       98.       palustris       180.         Centaurea Cyanus       223.       Empetrum nigrum       14.         Jacea       344.       Epilobium angustifolium       296.         Cerastium arvense       123.       montanum       234.         semidecandrum       35.       palustre       273.         vulgatum       47.       Erica Tetralix       275.         Chærophyllum silvestre       81.       Erigeron acris       295.         Chelidonium majus       151.       Eriophorum angustifolium       44.         Chenopodium album       299.       vaginatum       6.         Bonus Henricus       226.       Erodium cicutarium       50.         polyspermum       393.       Ervum hirsutum       188.         Chrysanthemum Leucanthemum       184.       Erysimum cheiranthoides       245.         segetum       274.       Euonymus europæa       272, 44).	vesicaria	. 152.	rotundifolia	358.
Carlina vulgaris       404.       Eleocharis acicularis       386.         Carum Carvi       98.       palustris       180.         Centaurea Cyanus       223.       Empetrum nigrum       14.         Jacea       344.       Epilobium angustifolium       296.         Cerastium arvense       123.       montanum       234.         semidecandrum       35.       palustre       273.         vulgatum       47.       Erica Tetralix       275.         Chærophyllum silvestre       81.       Erigeron acris       295.         Chelidonium majus       151.       Eriophorum angustifolium       44.         Chenopodium album       299.       vaginatum       6.         Bonus Henricus       226.       Erodium cicutarium       50.         polyspermum       393.       Ervum hirsutum       188.         Chrysanthemum Leucanthemum       184.       Erysimum cheiranthoides       245.         segetum       274.       Euonymus europæa       272, 44).	vulgaris	. 73.		
Carum Carvi       98.       palustris       180.         Centaurea Cyanus       223.       Empetrum nigrum       14.         Jacea       344.       Epilobium angustifolium       296.         Cerastium arvense       123.       moutanum       234.         semidecandrum       35.       palustre       273.         vulgatum       47.       Erica Tetralix       275.         Chærophyllum silvestre       81.       Erigeron acris       295.         Chelidonium majus       151.       Eriophorum angustifolium       44.         Chenopodium album       299.       vaginatum       6.         Bonus Henricus       226.       Erodium cicutarium       50.         polyspermum       393.       Ervum hirsutum       188.         Chrysanthemum Leucanthemum       tetraspermum       230.         mum       184.       Erysimum cheiranthoides       245.         segetum       274.       Euonymus europæa       272, 44).	vulpina	194.	Echium vulgare	237, 40).
Centaurea Cyanus         223.         Empetrum nigrum         14.           Jacea         344.         Epilobium angustifolium         296.           Cerastium arvense         123.         moutanum         234.           semidecandrum         35.         palustre         273.           vulgatum         47.         Erica Tetralix         275.           Chærophyllum silvestre         81.         Erigeron acris         295.           Chelidonium majus         151.         Eriophorum angustifolium         44.           Chenopodium album         299.         vaginatum         6.           Bonus Henricus         226.         Erodium cicutarium         50.           polyspermum         393.         Ervum hirsutum         188.           Chrysanthemum Leucanthemum         tetraspermum         230.           Erysimum cheiranthoides         245.           segetum         274.         Euonymus europæa         272, 44).	Carlina vulgaris	404.	Eleocharis acicularis	386.
Jacea       344.       Epilobium angustifolium       296.         Cerastium arvense       123.       moutanum       234.         semidecandrum       35.       palustre       273.         vulgatum       47.       Erica Tetralix       275.         Chærophyllum silvestre       81.       Erigeron acris       295.         Chelidonium majus       151.       Eriophorum angustifolium       44.         Chenopodium album       299.       vaginatum       6.         Bonus Henricus       226.       Erodium cicutarium       50.         polyspermum       393.       Ervum hirsutum       188.         Chrysanthemum Leucanthemum       tetraspermum       230.         mum       184.       Erysimum cheiranthoides       245.         segetum       274.       Euonymus europæa       272, 44).	Carum Carvi	. 98.	palustris	180.
Cerastium arvense         123.         moutanum         234.           semidecandrum         35.         palustre         273.           vulgatum         47.         Erica Tetralix         275.           Chærophyllum silvestre         81.         Erigeron acris         295.           Chelidonium majus         151.         Eriophorum angustifolium         44.           Chenopodium album         299.         vaginatum         6.           Bonus Henricus         226.         Erodium cicutarium         50.           polyspermum         393.         Ervum hirsutum         188.           Chrysanthemum Leucanthemum         tetraspermum         230.           mum         184.         Erysimum cheiranthoides         245.           segetum         274.         Euonymus europæa         272, 44).	Centaurea Cyanus	. 223.	Empetrum nigrum	14.
semidecandrum         35.         palustre         273.           vulgatum         47.         Erica Tetralix         275.           Chærophyllum silvestre         81.         Erigeron acris         295.           Chelidonium majus         151.         Eriophorum angustifolium         44.           Chenopodium album         299.         vaginatum         6.           Bonus Henricus         226.         Erodium cicutarium         50.           polyspermum         393.         Ervum hirsutum         188.           Chrysanthemum Leucanthemum         tetraspermum         230.           mum         184.         Erysimum cheiranthoides         245.           segetum         274.         Euonymus europæa         272, 44).	Jacea	344.	Epilobium angustifolium	296.
vulgatum       47.       Erica Tetralix       275.         Chærophyllum silvestre       81.       Erigeron acris       295.         Chelidonium majus       151.       Eriophorum angustifolium       44.         Chenopodium album       299.       vaginatum       6.         Bonus Henricus       226.       Erodium cicutarium       50.         polyspermum       393.       Ervum hirsutum       188.         Chrysanthemum Leucanthemum       tetraspermum       230.         mum       184.       Erysimum cheiranthoides       245.         segetum       274.       Euonymus europæa       272, 44).	Cerastium arvense	. 123.	moutanum	234.
Chærophyllum silvestre	semidecandrum	. 35.	palustre	273.
Chelidonium majus       151.       Eriophorum angustifolium       44.         Chenopodium album       299.       vaginatum       6.         Bonus Henricus       226.       Erodium cicutarium       50.         polyspermum       393.       Ervum hirsutum       188.         Chrysanthemum Leucanthemum       tetraspermum       230.         mum       184.       Erysimum cheiranthoides       245.         segetum       274.       Euonymus europæa       272, 44).	vulgatum	47.	Erica Tetralix	275.
Chenopodium album         299.         vaginatum         6.           Bonus Henricus         226.         Erodium cicutarium         50.           polyspermum         393.         Ervum hirsutum         188.           Chrysanthemum Leucanthemum         tetraspermum         230.           mum         184.         Erysimum cheiranthoides         245.           segetum         274.         Euonymus europæa         272, 44).	Chærophyllum silvestre	. 81.	Erigeron acris	295.
Bonus Henricus       226.       Erodium cicutarium       50.         polyspermum       393.       Ervum hirsutum       188.         Chrysanthemum Leucanthemum       tetraspermum       230.         mum       184.       Erysimum cheiranthoides       245.         segetum       274.       Euonymus europæa       272, 44).	Chelidonium majus	. 151.	Eriophorum angustifolium	44.
polyspermum 393. Ervum hirsutum 188. Chrysanthemum Leucanthemum 184. Erysimum cheiranthoides 245. segetum 274. Euonymus europæa 272, 44).	Chenopodium album	299.	vaginatum	б.
Chrysanthemum Leucanthemum 184. Erysimum cheiranthoides 245. segetum 274. Euonymus europæa 272, 44).	Bonus Henricus	. 226.	Erodium cicutarium	50.
mum       184.       Erysimum cheiranthoides 245.         segetum       274.       Euonymus europæa	polyspermum	. 393.	Ervum hirsutum	188.
segetum	Chrysanthemum Leucanthe	-	4	
• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •	mum	. 184.	Erysimum cheiranthoides	245.
Chrysosplenium alternifolium 12. Euphorbia Helioscopia 276.	Ç			
	Chrysosplenium alternifoliun	n 12.	Euphorbia Helioscopia	276.

### 616 högrell, bergjums fanerogamer i blomningsföljd.

	N:o		N:o
Euphrasia gracilis		Hypericum perforatum	
officinalis		quadrangulum	
Othernans	101.	Hypochæris maculata	
Fagus silvatica	85.	Trypocharis macarata	AIU.
Farsetia incana		Impatiens noli tangere	379
Festuca elatior		Inula salicina	
ovina		Iris Pseudacorus	
rubra		ilis i scudacoi as	201, 00)-
Ficaria verna		Jasione montana	278
Fragaria vesca	=	Juneus articulatus	
Fraxinus excelsior		bufonius	
Fumaria officinalis		compressus	
rumana omemana	211.	conglomeratus	
Gagea lutea	9.	effusus	
Galanthus nivalis		filiformis	
Galeopsis Ladanum		squarrosus	
Tetrahit		supinus	
speciosa		Juniperus communis	
Galium Aparine		aniperus communis	100.
boreale		Lactuca muralis	275
Mollugo		Lamium album	
palustre		amplexicaule	
uliginosum		purpureum	
verum		Lappa minor	
Gentiana campestris		Lampsana communis	
Pneumonanthe		Larix europæa	
Geranium Robertianum		Lathyrus prateusis	
sanguineum		Lemna minor	
silvaticum		Leontodon autumnalis	
Geum rivale		hispidus	
urbanum		Levisticum officinale	
Glechoma hederacea		Ligustrum vulgare	
Glyceria fluitans		Linaria vulgaris	
Gnaphalium silvaticum		Linnæa borealis	
uliginosum		Linum catharticum	
unginosum	410.	Lithospermum arvense	
Heracleum sibiricum	314	officinale	
Hesperis matronalis		Litorella lacustris	
Hieracium Auricula		Lobelia Dortmanna	
Pilosella		Lolium linicola	
rigidum		temulentum	
umbellatum		Lonicera Periclymenum	
vulgatum		Louis corniculatus	
Hippuris vulgaris		Lupinus perennis	
Holcus lanatus		Luzula campestris	
Humulus Lupulus		pilosa	
Hyoscyamus niger		Lychnis Flos cuculi	
Hypericum montanum		Lycopsis arvensis	
Ang position in montandin	001.	т) собаза чтленаза	200

# öfversigt af K. vetensk.-akad. förhandlingar 1887, N:0 9. 617

	N:o		N:o
Lycopus europæus		Pæonia officinalis	
Lysimachia vulgaris		Papaver dubium	
Lythrum Salicaria	A 40 A	somniferum	
Dy III am Suitoux	30.41	Paris quadrifolia	
Majanthemum bifolium	170.	Pedicularis palustris	
Malva moschata		silvatica	
Matricaria Chamomilla		Peplis Portula	
inodora		Peucedanum palustre	
Medicago lupulina		Phleum pratense	
Melampyrum cristatum		Phragmites communis	
pratense		Phyteuma spicatum	
silvaticum		Pimpinella Saxifraga	
Melandrium silvestre		Pinguicula vulgaris	
Melica nutans		Pinus Abies	
Mentha arvensis		silvestris	
Menyanthes trifoliata	82.	Plantago lanceolata	
Mercurialis perennis	34.	major	
Molinia coerulea		media	
Montia fontana		Platanthera bifolia	
Myosotis arvensis		chlorantha	
hispida		Poa annua	
palustris		nemoralis	
stricta	49.	pratensis	
versicolor	67.	trivialis	
Myosurus minimus	64.	Polemonium cœruleum	
Myrica Gale		Polygala vulgaris	
Myriophyllum alterniflorum		Polygonum amphibium	
Myrtillus nigra	39.	aviculare	
uliginosa		Convolvulus	
mightose	100.	Hydropiper	
Narcissus poëticus	114 19)	lapathifolium	
Pseudonarcissus		Persicaria	
Nardus stricta	, ,	viviparum	
Narthecium ossifragum		Populus balsamifera	
Nasturtium palustre		nigra	
Naumburgia thyrsiflora		tremula	
Nuphar luteum		Potamogeton natans	
Nymphæa alba		prælongus	
		Potentilla Anserina	
Odontites rubra	410	argentea	
Oenothera biennis		maculata	57.
Ononis hircina		norvegica	
Orchis maculata		Tormentilla	70.
Orobus tuberosus		Primula veris	45, 12).
vernus		Prunella vulgaris	
Oxalis Acetosella	, ,	Prunus Cerasus	
Oxycoccus palustris		domestica	, .
F. PROOFIG.	_3	Padus	71.
		* *****	• 4.

### 618 högrell, bergjums fanerogamer i blomningsföljd.

	N:o		N:o
Prunus spinosa	74.	Salix repens	20.
Pulsatilla vulgaris	40.	viminalis	21, 3).
Pyrola media	324.	Sambucus nigra	
minor		Saxifraga granulata	78.
rotundifolia		Scirpus cæspitosus	66.
secunda		lacustris	335.
Pyrus communis		silvaticus	262.
Malus v. austera	58.	Scleranthus annuus	111.
» (odlad)	109, 18).	perennis	101.
		Scorzonera humilis	118.
Quereus Robur	<b>7</b> 9.	Scropbularia nodosa	239.
·		Scutellaria galericulata	
Radiola linoides	288.	Sedum acre	210.
Ranunculus acris		annuum	193.
auricomus	41.	rupestre	
Flammula	169.	Telephium	
polyanthemos	137.	Selinum Carvifolia	
repens	133.	Senecio silvaticus	343.
Raphanus Raphanistrum	233.	vulgaris	263.
Rhamnus Frangula		Sherardia arvensis	
Rheum Rhaponticum		Silene Armeria	353, 57).
Rhinanthus major		inflata	250.
minor		nutans	238.
Rhynchospora alba	376.	rupestris	177.
fusca		Sinapis arvensis	
Ribes Grossularia	45, 10).	Solanum Dulcamara	285.
nigrum		Solidago Virgaurea	
rubrum		Sonchus arvensis	
Rosa canina	251.	asper	407.
villosa	257.	oleraceus	406.
Rubus Chamæmorus	80.	Sorbus Aucuparia	149.
fruticosus	283.	suecica	
idæus	217.	Sparganium natans	370.
saxatilis	143.	ramosum	326.
Rumex Acetosa	99.	simplex	
Acetosella	105.	Spergula arvensis	196.
conspersus	363.	vernalis	
crispus	356.	Spergularia rubra	206.
domesticus	207.	Spiræa Filipendula	
obtusifolius	362.	salicifolia	299, 46).
		Ulmaria	337.
Sagina procumbens	92.	Stachys palustris	<b>37</b> 8.
subulata	165.	silvatica	304.
Salix aurita	21.	Stellaria graminea	185.
caprea	10.	Holostea	128, 22).
cinerea	23.	media	4.
fragilis	53.	nemorum	63.
pentandra	110.	palustris	203.

### öfversigt af K. vetensk.-akad. Förhandlingar 1887, N:0 **9.** 619

	N:o		N:o
Stellaria uliginosa	108.	Turritis glabra	131.
Subularia aquatica	367.	Tussilago Farfara	1.
Succisa pratensis	414.	Typha latifolia	385.
Syringa vulgaris	141, 24).		
		Ulmus montana	18.
Tanacetum vulgare	399.	Urtica dioica	371.
Taraxacum officinale	29.	urens	266.
Teesdalia nudicaulis	24.	Utricularia intermedia	421.
Thalictrum simplex	402.	ochroleuca	422.
Thlaspi arvense	132.		
Thymus Chamædrys	353, 55).	Vaccinium vitis idea	112.
Serpyllum	227, 38).	Valeriana officinalis	237.
Tilia europæa	415.	Verbascum nigrum	388.
platyphyllos	411, 70).	Thapsus	415, 71).
Torilis Anthriscus	367, 60).	Veronica agrestis	107.
Trichera arvensis	225.	arvensis	45.
Trientalis europæa	104.	Chamædrys	96.
Trifolium agrarium	382.	longifolia	351.
arvense	243.	officinalis	119.
filiforme	355.	scutellata	242.
hybridum	256.	serpyllifolia	88.
medium	241.	Viburnum Opulus	258.
pratense	91.	Vicia angustifolia	298.
procumbens	201.	Cracca	211.
repens	164.	silvatica	316, 50).
Triglochin maritimum	219, 37).	sepium	141.
palustre		Viola canina	28.
Triodia decumbens	357.	palustris	72.
Triticum caninum	384.	tricolor	19.
repens	383.	Viscaria vulgaris	116.
Trollius europæus	59.	<u> </u>	

### Skänker till Vetenskaps-Akademiens Bibliothek.

(Forts. från sid. 594.)

#### Utgifvare och författare.

Scott, R. H., On the working of the harmonic analyser at the Meteorological office. London 1886. 8:o.

Weihrauch, K., Über die Berechnung meteorologischer Jahresmittel. Dorpat 1887. 8:o.

ZENGER, K. W., Die Meteorologie der Sonne und die Wetterprognose des Jahres 1886. Prag 1887. 8:o.

— La heliofotografía comparada con los grandes movimientos atmosfericos y seísmicos. Barcelona. 4:o. Öfversigt af Kongl. Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar, 1887. N:o 9. Stockholm.

# Till frågan om bestämningen af plagioklasens natur i gabbron från Rådmansö.

#### Af Eugène Svedmark.

[Meddeladt den 9 November 1887 genom O. Torell].

I ett nyligen utkommet arbete: pyroxen och amfibolförande bergarter från mellersta och östra Småland, infördt i Bihang till K. Vet.-Akad:s Handlingar (B. 11, n:o 14), har Hr F. Eichstädt framkommit med åtskilliga anmärkningar mot en min uppsats: gabbron på Rådmansö och angränsande trakter af Roslagen (Sveriges Geologiska Undersökning, Ser. C, n:o 78). Då det sätt, hvarpå dessa anmärkningar framstälts, är föga öfverensstämmande med det inom den vetenskapliga diskussionen eller kritiken brukliga, hade jag visserligen kunnat utan vidare lemna dem at sitt värde, men som de derjemte utgå från fullkomligt ogrundade förutsättningar, aktar jag likväl nödigt att anföra följande.

På grund af två anförda citat ur min nämda uppsats finner Hr Eichstädt sig befogad att framkomma med flere anmärkningar, hvilka utmynna i det yttrande, att mina uppgifter om plagioklasen i gabbron från Rådmansön skulle »ej allenast vara värdelösa utan rent af oriktiga och vilseledande» (sid. 6). För att komma till detta slut i sin beviskedja maste Hr E. derjemte taga sin tillflykt till högst egendomliga antaganden rörande de metoder, jag användt vid mina bestämningar, ett sätt att gå till väga hvilkets haltlöshet och tendentiösa egenskaper lätt faller i ögonen.

Att anföra de metoder, jag vid bestämningen af plagioklasens natur i hvarje särskildt fall begagnat, har jag icke funnit nödigt af två skäl. Först och främst skulle härigenom det redan förut hårdt anlitade utrymmet i min uppsats hafva ännu mera ökats och å andra sidan icke något för densamma nödvändigt hafva tillagts, da de för mineralbestämningen brukbara metoderna ju finnas upptagna i alla mera fullständiga mineralogiska och kristallografiska handböcker.

En annan sak vill jag också här påpeka. Det är i allmänhet brukligt, att man vid den mikroskopiska beskrifningen begagnar de vanliga plagioklasnamnen albit, oligoklas, anortit o. s. v., ehuru några sådana rena plagioklasarter såsom bekant i sjelfva verket ej blifvit påvisade såsom beståndsdelar i bergarterna. Så har jag också på flere ställen gjort, men har deremot på många andra användt uttryck, som hafva afseende på detta kända förhållande, såsom »plagioklaskorn, som äro att hänföra till labradorserien», »plagioklasen står nära anortiten» o. s. v. Redan detta, som för Hr E. icke kan vara obekant, borde hafva afhållit honom från att framkomma med sina påståenden, att jag skulle hafva framstält plagioklasarterna såsom befintliga i »sjelfständiga för sig bestående korn».

Vid bemötandet af Hr E:s öfriga anmärkningar anser jag lämpligast att punkt för punkt granska dessa. Först framhåller Hr E. att jag skulle hafva »lyckats påvisa flere olika plagioklasarter i samma prof», och »att uppskatta den relativa mängden deraf i de olika bergarterna»,

För det första är härvid att märka, det jag icke på något ställe uppgifvit, att jag påvisat flere bestämda plagioklasarter i samma prof. Detta är ett antagande, som Hr E. gripit totalt ur luften.

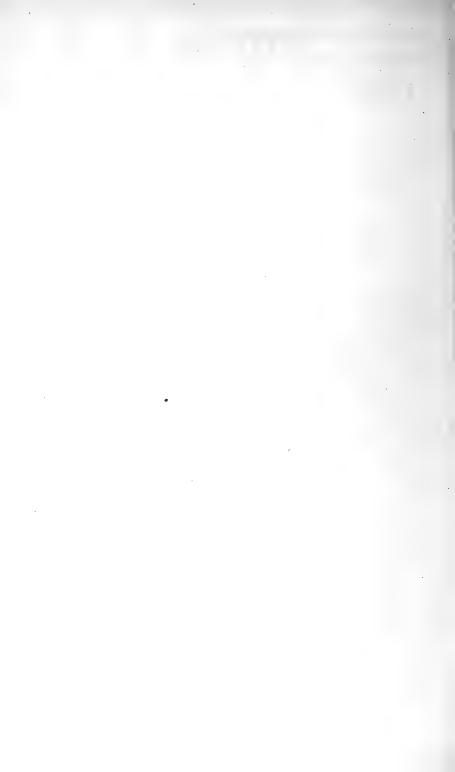
På det bestämdaste vill jag också betona att jag ej heller angifvit något bestämdt blandningsförhållande mellan plagioklasarterna. Ty icke kunna de anförda båda citaten anses gifva sådant vid handen. Jag säger på ena stället (sid. 99), att »plagioklasen hufvudsakligen är labrador med någon inblandning

à ena sidan af oligoklas, å den andra af bytownit». Detta kan och bör enligt min åsigt endast betyda, att jag på några orienterade snitt af plagioklasen funnit större eller mindre utsläckningsvinkel än den för plagioklaser af labradorserien vanliga, men att för öfrigt labradoren är den hufvudsakligen här förekommande plagioklasen.

Sid. 74 säger jag: »fältspaten är som vanligt öfvervägande anortit» och anför vidare att »ett mindre antal korn kunna bestämmas som bytownit o. s. v.» Jag framhåller härmed att jag funnit fältspatkorn, som till sina optiska karaktärer aflägsna sig från anortiten och låta hänföra sig till de plagioklaser, som innehålla mindre eller större mängd albitsubstans jemte anortitsubstansen. Hr Eichstädts anmärkning härvidlag är så mycket mera obefogad som just den här omnämda gabbroarten underkastats en ganska noggrann granskning, då den förekommer inom en trakt, der andra bergarter (gneis och diorit) träffas intill sjelfva gabbron på flere ställen, och sålunda a priori kunde anses lemna ett godt utbyte i förevarande hänseende. Detta finnes också antydt i sjelfva beskrifningen just i den punkt, som Hr E. citerat med kursiv stil. Punkten lyder: »här liksom eljest är man i tillfälle att iakttaga, huru labradorkornen blifva allt mera talrika ju närmare intill kontakten mot gneisen eller dioriten som profvet är taget».

De närmast följande invektiven af Hr E. anser jag mig icke behöfva fästa mig vid, de må stå för Hr E:s egen räkning; och till hans »sannolikheter» och »osannolikheter» kan icke någon hänsyn tagas.

Med det nu anförda hoppas jag för hvarje opartisk hafva pavisat det oberättigade i Hr E:s uppträdande i denna sak. På ett annat anfall mot mig, hvilket berör en geognostiskt-petrografisk fråga, (sid. 39), skall jag vid annat tillfälle lemna mitt svar.



# ÖFVERSIGT

AP

# KONGL. VETENSKAPS-AKADEMIENS FÖRHANDLINGAR.

Årg. 44.

1887.

- № 10.

### Onsdagen den 14 December.

#### INNEHÅLL:

Öfversigt af sammankomstens förhandlingar	sid.	625.
NEUMAN, Om Rubus corylifolius och R. pruinosus, deras nomenklatur		
och arträtt	))	629.
MÖLLER, Ueber Coincidenzsysteme gewöhnlicher algebraischer Differen-		
tialgleichungen	))	647.
EKSTRAND och JOHANSON, Bidrag till kännedomen om kolhydrater	))	667.
Meblus, Om ändringen af metallers elasticitetskoefficient i följd af den		
galvaniska strömmen	))	681.
Johanson, Undersökningar öfver vissa algebraiska likheter, som leda		
till elliptiska integraler	>>	691.
Johanson, Vilkoren för att en algebraisk likhet $y^n = (x-a)^{m_1} \dots (x-a)^{m_r}$		
skall leda till elliptiska integraler	<b>&gt;&gt;</b>	703.
Kobb, Om båglängden af algebraiska kroklinier	>>	713.
MUNTHE, Om postglaciala aflagringar med Ancylus fluviatilis	>>	719.
PALMÆR, Om inverkan af svafvelsyra på a-nitronaftalin	))	733.
Mauzelius, Om rykande svafvelsyras inverkan på klorvätesyrad a-naf-		
tylamin	))	741.
Skänker till Akademiens hibliotek sidd, 628, 646, 680, 690.	712.	751

På tillstyrkan af komiterade antogos till införande i Akademiens Handlingar följande två afhandlingar: 1:0) »Considérations sur certaines théories concernant l'électricité atmosphérique», af Prof. E. Edlund; 2:0) »Om strandliniens förskjutning vid Sveriges kuster», af Filos. Doktor L. Holmström.

Filos. Kandidaten H. Munthe hade afgifvit berättelse om den resa, som han förliden sommar utfört med understöd af Akademien för fortsatta undersökningar öfver Gotlands qvartära bildningar.

Hr Friherre Nordenskiöld lemnade en öfversigt af de resultat i afseende på himlakropparnes daning, till hvilka Mr Loc-

KYER kommit genom en jemförande undersökning af meteorstenars och sjelflysande himlakroppars spektra och erinrade med anledning häraf om den öfverensstämmelse, som eger rum mellan dennes åsigter och föredragandens egna, hvilka framstälts i uppsatsen: »Om den geologiska betydelsen af kosmiska ämnens nedfallande till jordytan».

H. Exc. Hr Grefve EHRENSVÄRD förevisade ett manuskript från förra århundradet, hvari med ord och upplysande teckningar ådagalägges, att lyckade försök redan 1783 anstäldes i Stockholm att tända undervattensminor medelst elektricitet. Då vid denna tid den galvaniska strömmen ännu icke var känd, begagnades härvid statisk elektricitet och gnisttändare. Från batteriet, som bestod af stora laddflaskor, hvilka, såsom det riktigt anmärkes i manuskriptet, äro bättre än skifvor, förde ledningstrådar af messing till minan, och voro dessa trådar isolerade med beck och tjära. Det anmärkes af författaren på goda skäl, att det äfven torde befinnas ändamålsenligt att öfverdraga ledningstrådarne med någon fernissa. Skola flera minor antändas på samma gång, så anmärker författaren riktigt, att summan af ledningens alla afbrott (gnistställen) bör vara kortare än det största möjliga afstånd, som laddningsgnistan från ett gifvet batteri kan öfverhoppa, då endast ett enda gnistställe förekom-Dessa försök att använda elektriciteten för praktiska ändamal äro utan tvifvel de första som blifvit gjorda i Sverige, och det är icke osannolikt, att denna naturkrafts praktiska användbarhet icke heller hunnit förut blifva pröfvad i utlandet, då man besinnar, att kännedomen om den elektriska laddflaskan vid den nämnda tiden endast var några decennier gammal. Den här omnämnda metoden att antända undervattensminor framställdes af Akademiens ledamot General-Amiralen Grefve C. A. EHRENSVÄRD. — Densamme redogjorde derjemte för de ostronodlingar, som under senare tiden idkats i Bohuslän och i Norge samt förevisade ett ostron, odladt vid norska ostronodlingen i Nipekilen vid Risöt.

Hr LINDSTRÖM redogjorde för innehållet af ofvannämnda berättelse af Filos. Kandidaten H. Munthe, samt meddelade en uppsats af densamme: »Om postglaciala aflagringar med Ancylus fluviatilis»\*.

Hr Wittrock öfverlemnade och refererade följande inlemnade uppsatser: 1:0) »Om Rubus corylifolius och Rubus pruinosus», af Lektor L. M. Neuman\*; 2:0) »Om den högnordiska tallformen Pinus silvestris L.  $\beta$  lapponica af Jägmästaren Th. Örtenblad (se Bihang till Vet.-Akad. Handl.); 3:0) »Om de primära kärlsträngarnes utveckling hos monokotyledonerna», af Fröken Sigrid Andersson (se Bihang etc.).

Hr Edlund föredrog följande inlemnade uppsatser: 1:0) »Om ändringar i metallers elasticitetskoefficient till följd af den galvaniska strömmen», af Docenten C. A. Mebius\*; 2:0) »Über Elektricitätsüberführung zwischen Flammen und Spitzen», af Filos. Kandidaten K. Asperén (se Bihang etc.); 3:0) »Temperaturens inflytande på brytningsexponenten och tätheten hos bergsalt», af Fröken NANNY LAGERBORG (se Bihang etc.).

Docenten Friherre H. H. VON SCHWERIN förevisade en rikhaltig samling af vapen och andra etnografiska föremål, som af honom blifvit hopbragt under hans resor i Kongolandet och nu såsom gåfva öfverlemnades till Riksmuseum, samt lemnade i sammanhang härmed en skildring af de etnografiska förhållandena inom de af honom besökta delarne af detta land.

Hr MITTAG-LEFFLER öfverlemnade till införande i Akademiens skrifter följande uppsatser: I:o) »Undersökningar öfver vissa algebraiska likheter, som leda till elliptiska integraler», af studeranden A. M. Johanson\*; 2:o) »Vilkoren för att en algebraisk likhet  $y^n = (x - a_1)^{m_1} \dots (x - a_r)^{m_r}$  skall leda till elliptiska integraler», af densamme\*; 3:o) »Om båglängden af algebraiska kroklinier», af Filos. Kand. G. Kobb\*.

Sekreteraren meddelade på författarnes vägnar följande uppsatser: 1:0) »On a recent form of the Echinoconidæ», af Prof. S. Lovén (se Bihang etc.); 2:0) »Om de fruktformer af Trapa natans L., som fordom funnits i Sverige», af Prof. A. G. Na-

THORST (se Bihang etc.); 3:0) »Bidrag till Pantopodernas morfologi och utvecklingshistoria», af Filos. Doktor G. Adlerz (se Bihang etc.); 4:0) »Bidrag till kännedomen om kolhydrater», af Docenten Å. G. Ekstrand och Filos. Licentiaten C. J. Johanson\*; 5:0) »Om rykande svafvelsyras inverkan på kolvätesyrad  $\alpha$ -naftylamin», af stud. R. Mauzelius\*; 6:0) »Om inverkan af svafvelsyra på  $\alpha$ -nitronaftalin», af Filos. Kandidaten W. Palmær\*; 7:0) »Über Coincidenzsysteme gewöhnlicher algebraischer Differentialgleichungen», af Docenten J. Möller\*; 8:0) »Luftundersökningar vid Vaxholms fästning», af Med. Doktor N. E. Selander (se Bihang etc.).

Följande skänker anmäldes

#### Till Vetenskaps-Akademiens Bibliothek.

Stockholm. Geologiska föreningen.

COHEN, E., Geognostisch-petrographische Skizzen aus Süd-Afrika. Stuttg. 1887. 8:o.

- Der Pallasit von Campo de Pucará. Ib. 1887. 8:o.

Waunschaffe, F., Über zwei conchylienführende Lössablagerungen nördlich vom Harz. Berlin 1887. 8:o.

Bergen. Museum.

Aarsberetning 1886. 8:o.

Tromsö. Museum.

Aarshefter, 10, 1887, 8:o. Aarsberetning 1886, 8:o.

Baltimore. Johns Hopkins University.

American chemical Journal. Vol. 8(1886): N:o 6; 9(1887): 1-6. 8:o. American Journal of mathematics. Vol. 9: N:o 2-4; 10: 1. 1887. 4:o. Studies from the biological laboratory. Vol. 3: N:o 9; 4: 1-2. 1887. 8:o. American Journal of philology. Vol. 7(1886): N:o 4; 8(1887): 1-3. 8:o. Studies in historical and political science. Series 5: 1-11. 1887. 8:o. Annual report. 11(1886). 8:o.

Circulars. Vol. 6: N:0 54-61. 1886-1887. 4:0.

Bamberg. Naturforschende Gesellschaft.

Bericht. 14. 1887. 8:0.

Basel, Naturforschende Gesellschaft.

Verhandlungen. Th. 8: H. 2. 1887. 8:o.

Batavia. K. Natuurkundig Vereeniging in Nederlandsch-Indië. Natuurkundig Tijdschrift. D. 46. 1887. 8:o.

Belfast. Natural history society.

Report and proceedings. 1886/87. 8:o.

 ${\bf Berlin.} \quad Deutsche \ Geologische \ Gesellschaft.$ 

Zeitschrift. Bd. 39(1887): H. 1-2. 8:o.

Katalog der Bibliothek. 1887. 8:0.

(Forts. å sid. 646.)

Öfversigt af Kongl. Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar, 1887. N:o 10.
Stockholm.

Om Rubus corylifolius Arrh. och R. pruinosus Arrh., deras nomenklatur och arträtt.

### Af L. M. NEUMAN.

[Meddeladt den 14 December 1887 genom V. B. WITTROCK.]

Gruppen corylifolii anses af författarne till de begge förnämsta arbeten öfver detta slägte, som den svenska och danska literaturen ega, å ena sidan F. W. C. ARESCHOUG (»Some observations on the genus Rubus», Lund 1885-86), å den andra K. FRIDERICHSEN & O. GELERT (»Danmarks och Slesvigs Rubi», Kjöbenhavn 1887), bestå af en enda art, hvilken den förre benämner R. corylifolius SM., de senare R. milliformis. Men äro desse författare ense häruti, så äro de det icke, då det gäller att förklara orsaken till denna arts öfverväldigande polymorfi. Medan nemligen Areschoug finner denna orsak i artens stora känslighet för vttre förhållanden och dess deraf beroende variationsförmåga, söka de danske författarne densamma i hybridiseringen, och i följd af denna olika uppfattning af formrikedomens orsak, blifver också öfverensstämmelsen mellan dem i fråga om alla dessa formers artenhet endast skenbar. Ty det artbegrepp, under hvilket Areschoug förenar corylifolierna, är ett helt annat än det, som enligt Friderichsen & Gelert sammanhåller dem; enligt den förra åsigten hafva formerna utvecklat sig ur hvarandra och förutsätta saledes en enda urform, enligt den senare hafva de en mängd i de öfriga Rubus-grupperna spridda stamformer, enligt den förra är R. corylifolius ett homogent begrepp, enligt den senare ett i högsta grad heterogent, enligt den förra en naturlig collectivart, enligt den senare icke en sådan, utan en artificielt hopfogad knippa bastarder i olika led.

Af dessa åsigter är den förra onekligen mest tilltalande, ehuru jag å andra sidan icke anser densamma fullt tillfredsställande. I Areschougs arbete var icke heller den deskriptiva delen hufvudsak; han afsåg i första rummet att belysa slägtets fylogenetiska utbildning. För honom blifva derför de beskrifna formerna, sasom han uttrycker sig pag. 49, endast »starting-points for farther investigation of the creation of forms within this species», och med sitt fylogenetiska mål för ögonen kan han också pag. 111 säga: »it must become of less importance, wether a form be regarded as a species, subspecies or a variety» och af praktiska skäl betrakta alla corylifolii som en art (»in polymorfous genera we cannot deny the great advantage of combining their forms so as to make large complexes or collectiv species»). I ett rent deskriptivt arbete deremot, som uteslutande sysselsätter sig med begränsningen af ett slägtes faktiska former, torde de befintliga formernas uppställning sasom arter, underarter eller varieteter icke vara likgiltig, utan strängt bunden dels af författarens asigter om dessa systematiska begrepp dels af de olika formernas uppträdande i naturen, och då i de flesta polymorfa slägten icke blott arter, underarter och varieteter, utan äfven hybrider förekomma, torde ett sådant icke kunna anses utredt -- äfven om dess alla former äro nöjaktigt beskrifna - med mindre hvar och en blifvit hänvisad just till det bland nyss nämnda fyra begrepp, han verkligen tillhör.

Mot den af FRIDERICHSEN & GELERT hyllade åsigten, att corylifolii äre hybrider mellan R. cæsius och icke-corylifolier, har redan Areschoug (l. c.) anfört de vigtigaste skälen. Jag vill endast tillägga följande.

De stöd, som åberopats för denna åsigt, äro dels corylifoliernas minskade fertilitet, dels deras försämrade pollenproduktion. Angående den förra torde jag böra nämna några rön från ostkusten i Sverige. Då jag på Örö i Vesterviks yttre skärgård

funnit R. corylifolius Arrhenius, förvanade det mig högeligen, att arten ofta hade en eller annan blomma i hvarje blomställning förkrympt; efter något sökande träffade jag i öns inre ett helt snår, der blommorna antingen voro sterila, i knoppstadiet vissnade eller jemte öfversta delen af blomskaftet affallna. Här funnos ju tydliga skäl för hybrid-teoriens tillämpning! Emellertid undersökte jag dessa i förtid vissnade blommor, och jag fann då knopparne genomstungna af små hål, blommornas calyces delvis afätna eller, der både knopp och blomma voro borta, det qvarsittande blomskaftet i spetsen svartnadt och något konkavt — i alla tre fallen tydliga bevis pa insekters härjning. När jag genomsökt öns inre trädbevuxna del, företog jag en ronde kring öns klippiga strand, men här var arten rikt fruktbärande; endast i undantagsfall kunde jag upptäcka någon i förtid vissnad blomma.

Liknande och kanske ännu mera beaktansvärda omständigheter råda hos R. pruinosus ARRH. Pa Örö är denna växt fullt fertil, så också på Fångö i Östergötland, men på förra stället äro stenfrukternas antal i hvarje frukt mindre än på det senare: Vid Vestervik var förhållandet deremot annorlunda; den form af R. pruinosus, hvilken jag i det följande kallat prostratus F. ARESCH. 1), var i regeln nästan steril, den andre, f. suberectus F. ARESCH., visade sig på ett ställe sätta mycket litet frukt, på ett annat ganska mycket, men var äfven på det senare långt ifrån fullt fertil. Vid närmare undersökning visade det sig, att j. prostratus öfverallt och f. suberectus på den första fyndorten voro hårdt angripna af insekter, men att sistnämnde form på den andra fyndorten högst obetydligt var det. Förnämsta orsaken till steriliteten var här att söka i andra omständigheter. Den stam, på hvilken jag tog ifrågavarande blomskott, var den enda lifskraftiga grenen från en rot, som under flydda år skjutit massor af, nu torkade och för passagen ganska hinderliga turioner, men i år ej förmått utveckla en enda! Dess lifskraft var

<sup>1)</sup> Dess hela namn är Rubus corylifolius SM., \*maximus L. var. pruinosus ARRH. f. prostratus F. Aresch.! Jag har tagit mig friheten att för beqvämhetens skull ur dessa liksom ur några andra Areschougs namn endast citera det sista.

i aftagande och i följd deraf också dess produktivitet, den var en forma senilis. I Blekinge, der, savidt kändt är, Rubi pruinosi sydligaste lokal i vårt land är belägen, synes han vara steril. Möjligt är, att samma orsaker, som verkat Vesterviksformernas sterilitet, äfven der varit verksamma; möjligt är också, att denna art i likhet med Rubus arcticus har mot söder aftagande fertilitet. Huru än dermed ma förhålla sig, är det emellertid föga troligt, att steriliteten der mera än på de öfriga svenska fyndorterna skulle bero på artkorsning! Men antag, att en botanist i ett herbarium får se denna art fran Vestervik eller Blekinge, så kan man vara nästan viss, att han skall anse steriliteten såsom ett bevis på dess hybridnatur. Icke är han i allmänhet nog uppmärksam för att skilja de fall, da blommorna helt och hallet af bitas, då knopparne förderfvas, innan de slagit ut, då blommorna såras under blomningen, då arten är i utkanten af sitt område eller i ett senilt svaghetstillstånd från de fall, då, oaktadt växten är ostörd af insekter och lefver under gynsamma förhållanden, fruktproduktionen minskas. I det senare, men icke i något af de förra fallen kan steriliteten antagas hafva sin orsak i metridiernas genom korsningen framkallade svaghetstillstånd. Och helt visst behöfvas noggranna iakttagelser ej blott af frukternas utan äfven af pollenkornens beskaffenhet för att om en växtform kunna påstå, att dess sterilitet är en följd af korsning.

Ehuru af föregående tydligt framgår, att både R. corylifolius ARRH. och R. pruinosus ARRH., då de lefva under gynsamma förhållanden, äro fullt fertila och det förnämsta skälet för åsigten om deras hybriditet dermed försvunnit, torde det dock icke vara ur vägen att påpeka, att R. cæsius icke af mig sågs i Vestervikstrakten, hvarken på Örö eller på något annat ställe i hafvets omedelbara närhet, icke heller, att någon art finnes så beskaffad, att en intermediär form mellan honom och R. cæsius skulle få utseendet af R. corylifolius ARRH. eller pruinosus ARRH. Hvad den senare beträffar, har man tänkt på ideus + Wahlbergii eller ideus + uemoralis, men deremot tala dess bredt ovala, nästan runda petala, en omständighet, hvilken är så myc-

ket mera beaktansvärd, som det är bekant, att alla de olika formerna cæsius + idæus utmärkas af på bredden betydligt reducerade kronblad. Ty helt visst vore det antagandet orätt, att R. idæi inflytande, som i denna arts enda faktiskt kända hybrid visar sig i kronbladens förminskning, skulle under combineringen med R. Wahlbergii eller R. nemoralis helt och hållet upphöra att verka. Bladens tendens till 7-talighet, hvilken väl af hybriditetens förfäktare tolkas som arf från R. idæus, förekommer hos arter, hvilka med all säkerhet icke härstamma från R. idæus t. ex. R. relatus F. Aresch. och R. polyanthemos Lindens, så att man visserligen kan vara öfvertygad, att en hybrid af R. idæus skall ärfva 7-talighet i bladen, men ingalunda tvärtom från en dylik 7-talighet får sluta till en idæoid hybriditet.

Mina pollenundersökningar hafva hufvudsakligen utförts på den som hybrid starkast misstänkta arten, R. pruinosus ARRH. Resultaten af dem blefvo följande: den fullt fertile formen från Östergötland hade 95,2 % godt pollen, från Örö 83-88,7 %, prostrata-formen från Vestervik 89,3 %, den rent sterile suberectus-formen från samma lokal 90 %, den i mindre grad sterile suberectusformen 83-85,8, Blekingsformen 82,6. Som man ser, har den mest fertile (nordligaste) formen också bäst pollen, men för öfrigt hålla ej minskad produktion af pollen och minskad utbildning af frukter fullt jemna steg, hvilket väl icke heller var att vänta, då insekterna, som förderfyat fruktämnena, icke derför behöft förstöra ståndarne i de angripna blommorna. Deremot ser man, att i de fall, der vi antagit steriliteten förorsakad af senilitet eller en alltför sydlig latitud, också frömjölet var sämst. Och tydligt är, att begge dessa faktorer skola försvagande inverka lika mycket på ståndare och pistiller.

För jemförelses skull har jag undersökt frömjölets beskaffenhet hos de Rubus-arter, som växa i närheten af R. pruinosus. Jag fann, att R. corylifolius Arrh. hade i medeltal 92,65 %, R. Wahlbergii Arrh. (verus) 84 %, R. sulcatus Vest. 42 %, R. thyrsoideus Wim. 5,06 och R. glandulosus Bell. 36,4 % goda pollenkorn — ett i sanning slående resultat för dem, som

anse corylifolii vara af hybrid natur, men R. sulcatus, thyrsoideus och glandulosus vara goda arter. Medtager man i räkningen en annan allmänt erkänd art, R. radula WHE med 29,7 % och en helt visst icke såsom species erkänd corylifolius-form, R. Wahlbergii v. tenuifolius F. ARESCH. (63,8 %), torde man således här hafva å ena sidan fyra icke-corylifolier, hvilka vetenskapen öfverallt uppställer som distincta arter, med en pollenhalt, vexlande mellan högst 42 % och lägst 5,06 % goda korn, medan å motsatta sidan fyra undersökta corylifolii, hvilka icke hafva rang af arter, befinnas hafva lägst 63,8 högst 92,65 % goda korn. Medeltal för de förra fyra arterna är 28,2 %, för de senare fyra 81,75 % goda korn. Härför må ingen tro, att jag anser alla corylifolii vara arter eller att de alla hafva jemförelsevis bättre pollen än icke-corylifolii. Jag har blott velat framhålla, att bland de förra finnas former, hos hvilka pollenet är bättre än hos allmänt erkända arter bland de senare. Men hafva nu dessa corylifolii ett fullgodt pollen, torde också de ur deras frö uppkomna generationerna vara konstanta; jemte konstans fordras dock för arträtt en viss grad af karakterernas olikhet. Uppfattningen af denna »grad» är tyvärr icke lika hos alla författare, och derigenom har en stor konfusion särskildt inom Rubus-literaturen uppstått. Ja, man synes i allmänhet fordra en mindre grad af differenser för arträtt inom gruppen suberecti än inom corylifolii. Men detta är orätt, ty derigenom blifva arterna olikvärdiga och det synes nödvändigt -- för att erhålla ett inom hela slägtet likvärdigt artbegrepp - att erkänna sådana formkretsar som t. ex. R. pruinosus för arter.

Ett väsentligt hinder för det rätta förståendet af denna grupp ligger i den utom Sverige vanliga föreställningen, att corylifolii bestå af mellanformer mellan R. casius och de andra arterna. Domen deröfver, om en Rubus är en dylik mellanform eller icke, måste i hvarje fall blifva subjektiv, hvaraf framgått som följd, att gruppens begränsning i de olika länderna är mycket olika. Så t. ex. om en botanist påträffar en glandelfattig R. radula med de basala turionbladen föga differentierade eller en svag-

taggig och gleshårig R. vestitus, och om han förut af dessa arter endast sett de synnerligen väl karakteriserade hufvudtyperna, så anser han sig berättigad att betrakta sina fynd som dylika mellanformer d. v. s. corylifolii. Sedan är han fritagen från bekymret öfver de märkliga formernas affinitet, ty »alle positive Aufgaben über deutliche Artgrenzen und zuverlässige Merkmalen bei den Corvlifoliis - - sind entweder ein Zeichen oberflächlicher Untersuchung oder von einen sehr beschränktem Beobtechtungsgebiete» (Focke, Synopsis p. 387). Att corylifolii i Tyskland, der den förnämste batologen kan yttra sig så, blifvit försummade, är helt naturligt. Men i vårt land, der ingen dylik misströstan om möjligheten af dessa arters eröfring åt vetenskapen gjort sig gällande, der dessa arter äro mera utpreglade än i sydligare länder och der gruppen genom fattigdomen inom de affina Kochleriani och glandulosi till sitt omfång är mera bestämd, torde corylifoliernas studium hafva större utsigter till framgång. Men för framgång fordras en kritisk uppmärksamhet på följande, de polymorfa slägtenas, egenheter.

- 1. En art, hvilken inom ett område har två skilda utbredningscentra, är ofta olika i ett eller annat hänseende inom dessa centra, men får derföre icke uppdelas i två species. Så är t. ex.  $R.\ max.\ v.\ halophilus\ (L.\ M.\ Neuman, Bot.\ not.\ pag.\ 90)$  helt visst samma species som  $R.\ corylifolius\ Arrh.,$  men har af Lindeberg upptagits som egen art under namnet  $R.\ Lagerbergii.$  Dylika vikarierande racer eller underarter äro bland Rubi icke ovanliga t. ex. af  $R.\ villicaulis\ Koehl,\ insularis\ i\ Skåne$  och umbraticus i Bohuslän; af thyrsoideus  $R.\ candicans\ och$  thyrsanthus i Tyskland m. fl.
- 2. Derigenom, att inom de stora grupperna ofta samma karakterer ligga till grund för artindelningen, uppstå analoga arter, hvilka, ehuru långt skilda från hvarandra, dock i ett eller annat lätt märkbart hänseende öfverensstämma med hvarandra. Dylika simulerande arter få på intet vilkor sammanföras, såsom t. ex. skett, då Scheutz (Bot. Not. 1885 p. 165) kallat en R. nemorosus Arr. närstående form R. thyrsoideus v. viridis F. Aresch.

3. På gynsamma lokaler kan man iakttaga, huru turionerna på yngre buskar äro både till växesätt och beväpning olika de till mogen alder komna och huru de äldsta ofta aftaga i karakterernas utpregling. Äro jordman och klimat lämpliga, når en buske redan tredje året den culmen, som utmärker sig genom de för arten utmärkande kännetecknens fixering och kan sedan i mycket lång tid vegetera i detta typiska tillstånd. Men när jorden blifvit utsugen eller skyddande buskage borthugget, försvagas han, en senilitet inträder, i hvilken han är atypisk, ofta äfven mindre fertil, och den tid, under hvilken seniliteten varar, är ofta mycket lång. Exempel härpå har förut lemnats i R. pruinosus f. suberectus vid Vestervik.

På samma sätt kan ett species i följd af sin utbredning till lokaler, der de yttre förhållandena ej medgifva dess fullt typiska utveckling, stanna på ett ungdoms-stadium, som, inom ett inskränkt område fixeradt, lätt kan anses vara ett sjelfständigt species, subspecies eller varietet, och i ett fylogenetiskt arbete derför kan såsom en vigtig »starting-point» förses med eget namn, men i ett rent deskriptivt deremot icke. Dylika juvenila former har jag träffat af flere corylifolii t. ex. R. divergens i barrskog vid Vegeholm (Skåne), och jag misstänker, att t. ex. v. dubius F. Aresch. och v. mixtus F. Aresch. äro sådana formæ juveniles.

4. I motsats till dessa iakttager man formæ luxuriantes, uppkomna genom en alltför stark utbildning af stipler, foderblad, trichomer etc. Ofta äro väl dessa att räkna till monstrositeterna eller de patologiska afvikelserna, men å andra sidan kunna de äfven erhalla en viss grad af fasthet. Såsom exempel pa sådana kunna anföras R. stipularis F. Aresch., R. raduloides F. Aresch. i Blytt Norges Flora, måhända också R. salsus F. Aresch. Mest i ögonen fallande af hithörande former äro de, som uppstå derigenom, att turionspetsarne hos flere arter metamorfoseras till inflorescenser och sålunda åstadkomma en höstblomning t. ex. hos R. cæsius L., hos Wahlbergii Arrh., hos migratorius L. M.

NEUMAN, mscr. Inga dylika former böra upptagas under egna namn i deskriptiva arbeten.

5. Hybrider mellan icke-corylifolii och *R. cæsius* L. få på inga vilkor hänföras till corylifolii, utan böra upptagas under någon af stamarterna. Deremot bör man bland corylifolii beskrifva hybrider både mellan cæsius och corylifolii och mellan corylifolier inbördes, hvilka helt visst finnas inom vårt land, ehuru sällsynt, samt förebygga deras förvexling med varieteter eller underarter.

Om man noggrant aktgifver på ofvan framstälda förhållanden, är jag öfvertygad, att man skall lyckas utreda vårt lands corylifolii och att man bland dem skall finna flere väl begränsade arter. Jag vill i det följande hufvudsakligen sysselsätta mig med R. corylifolius Arrh. och R. pruinosus Arrh.

#### Rubus corylifolius.

I första upplagan af »Flora Britanica» (anno 1804) uppställer J. E. Smith den nya arten R. corylifolius. Då han utom de örtartade och R. cæsius endast känner tvenne arter, nemligen denna och Linnés R. fruticosus, är det lätt att a priori inse, huru invecklad den frågan är: hvilken art är Smiths corylifolius? Visserligen har man diagnoserna 1) att tillga, men man förstår helt visst, att, om dessa finge gifva utslaget, vi skulle under hvart och ett af de båda namnen samla en hel grupp af numera öfverallt i Europa erkända arter, och särskildt vill jag framhålla, att suberecti 2) måste af Smith hafva räknats till R. corylifolius. Med tillhjelp af den lilla beskrifningen 3)

<sup>1)</sup> Corylifolius: foliis subquinatis subtus pilosis; lateralibus sessilibus, aculcis rectiusculis, calycibus fructus inflexis (Engl. Bot. tab. 827 ...
R.). Rubus fruticosus major With. 469. R. major fructu nigro, Schmidel ic. t. 2.

Fruticosus: foliis subquinatis subtus tomentosis; foliolis petiolatis, aculeis aduncis, caule angulato, calyce reflexo. Rubus fruticosus Sp. plant. 707.

<sup>2)</sup> R. fruticosus Sm. är = discolor W. et N.

<sup>3)</sup> Caules flagelliformes, fragiliores, longissimi, arcuato-patentes, rubri, teretiusculi, aculeis rectiusculis. Folia quinata vel ternata, inæqualiter serrata et ineisa; supra læte viridia glabrinscula; subtus pilosa, nequaquam incana;

blifver vårt arbete något underlättadt, men R. corylifolius rymmer ändock flere arter, än man skulle önska. I den åren 1824 -36 utarbetade »English Flora»1) intog SMITH under mellantiden af andra auctorer urskilda arter t. ex. R. suberectus Anderss. (1815) och R. nitidus Weihe (1822), hvarigenom R. corylifolii omfång tydligen blef minskadt, och efter SMITHS tid synas Englands Florister - måhända med ledning af tab. 827 i Engl. Botany, hvartill SMITH hänvisat - hafva blifvit öfverens om åsigten, att R. sublustris LEES. är den af Smith närmast afsedda R. corylifolius. I Babingtons »Manual» (1881), som väl kan anses vara det bästa uttryck för nutidens floristiska ståndpunkt i England, bildar R. corylifolius SMITH tillsammans med former2), hvilka Smith icke urskilt eller känt, en art, som jemte R. balfourianus Blox, althæifolius Host., tuberculatus Bab. och cæsius. L. utgöra gruppen cæsii. Man har således i England insett omöjligheten ej mindre af att bibehålla allt hvad SMITHS diagnos omfattat såsom arten corylifolius än af det motsatta förfarandet eller att rycka den form, hvilken man vet SMITH hafva afsett, ur sitt artsamband med andra af SMITH okända former, utan man har uppsökt och sammanstält dessa former, hvilka sluta sig kring Smiths typ, under artnamnet corylifolius Smith, men gifvit skilda namn åt de heterogena arter, hvilka lyda under den SMITH'ska diagnosen.

Vi vilja nu i korthet redogöra för artens historia i Sverige. Det första arbete på vårt språk i hvilket man möter namnet R. corylifolius SM. är Palmstruchs och Quensels »Svenska Botanik», der en så benämnd art afbildas och beskrifves (1804) uti III delen n:o 187. Emellertid upplyste Liljeblad redan i tillägget till denna del, att den art han i sin »Svenska Flora»

foliolis lateralibus sessilibus; in folio ternato extus lobatis. Stipulæ forma variæ, setaceæ vel lanceolatæ. Petioli pilosi, aculeati. Panicula multiflora. Calyx villosus patens, maturescente fructu inflexus, monente acutissimo viro D. Wigg. Petala alba. Fructus fusco-sanguineus, rore cæsio, acidus, acinis rarioribus.

<sup>1)</sup> Diagnosen i detta arbete upptager en ny karakter, nemligen: »Panicle minutely glandular, as well as the reflexed calyx.»

<sup>2)</sup> R. Wahlbergii Bell Salt. och Wahlbergii Abbh.

ófversigt af k. vetensk.-akad. förhandlingar 1887, N:o 10. 639

kallat R. cæsius är densamme, som i Sv. Botanik fått namn af R. corylifolius Sm. 1).

Nästa gång vi möta detta namn i den svenska literaturen inträffar under åren 1814-18 i tvenne meddelanden af ELIAS FRIES, hvilka dock ej äro af den art, att de med bestämdhet kunna lämpas till någon viss form. Fullständigast af författare före Arrhenius beskrifver Wahlberg R. corylifolius i Fl. Gothob. pag. 56-57 (1820). Här råder ingen sammanblandning med R. eæsius. Vidare har han den stora förtjensten att hafva afsöndrat från R. corylifolius den sedermera efter honom uppkallade R. Wahlbergii<sup>2</sup>) samt att hafva genom sin beskrifning tydligt tillkännagifvit, att han med R. corylifolius Sm. menar den sedan af Lindeberg uppstälde R. Lagerbergii (maximus v. halophila L. M. NEUMAN, maritimus v. ovatus F. ARESCH.). Denna begränsning af hithörande former har slägtet ännu 1838 i ed. III af HARTMANS Flora; först följande året utkom ARRHENII utmärkta monografi, hvari han ännu skarpare och tydligare, än Wahlberg förmått, markerade en viss typ såsom R. corylifolius. Denne tillhör ostkusten (maritimus v. balticus F. Aresch.) och med honom förenar ARRHENIUS R. corylifolius WAHLB. under namnet var. eriocarpa, hvilket ju är riktigt, men begår oförsigtigheten att bland synonymen anföra författare t. ex. LILJEBLAD, WAHLENBERG, HARTMAN, hvilka helt visst icke uppfattat arten såsom han sjelf och att efter dessa upptaga corylifolii-lokaler (t. ex. Venersborg), der säkerligen icke hans corylifolius förekommer.

ARRHENII uppfattning af R. corylifolius och närstående arter var i vårt land gällande, tills F. Areschoug i sina bearbetningar af slägtet förenade Arrhenii fyra arter, Wahlbergii, nemorosus, pruinosus och corylifolius (den senare under namnet maximus L.) till en enda, hvilken betecknades såsom corylifolius SMITH. På samma principiela ståndpunkt i detta hänseende står F. Areschoug fortfarande (»Some Observations»), såsom ofvan

<sup>1)</sup> Måhända en form af pseudo-idæus, i alla händelser ingen corylifolius-form.

 $<sup>^2)</sup>$  Under namnet  $\mathit{corylif.}$   $\beta.$   $\mathit{intermedius},$  hvari dock antagligen  $\mathit{R.}$   $\mathit{nemoralis}$  äfven ingår.

nämnts; men af det sagda framgår, att namnet R. corylifolius SMITH torde såsom artnamn vara obrukbart redan derför, att det i England under tidernas lopp användts i tre olika betydelser, att det allra minst i Fl. Brit. II pag. 542, dit Areschoug hänvisar, hade samma omfång, som R. corylifolius i Areschougs arbeten samt att R. corylifolius Aresch. sålunda är en helt annan complex än R. corylifolius SMITH och derför icke heller utan misstydning kan förses med dess diagnos.

I sist nämnda arbete upptager Areschoug pag. 70 och 87 i Syn. listorna R. corylifolius Arr. såsom delvis motsvarande R. maritimus delvis R. maximus. Att nämnde författare icke är fullt bestämd i sin åsigt om förhållandet mellan R. corylifolius Arr. och de af honom sjelf uppstälda underarterna, torde framgå af pag. 90 l. c., der det först heter, att »var. balticus is most certainly the original corylifolius of Arrhenius», men sedan »I presume, that it must have been other forms of R. corylifolius Sm., which were meant by Arrhenius, because R. maximus also is included under his R. corylifolius».

För att erhålla visshet i denna sak reste jag till Örö, Arrhenii typiska lokal; med mitt besök der åsyftade jag att erhålla svar på tre frågor, 1:0) Om maritimus v. balticus är identisk med R. corylifolius Arrh. i Herb. normale, 2:0) Om den senare, såsom jag redan år 1883 framstälde, är en form af samma art, som på vestkusten af mig kallats R. maximus, 3:0) Om på Örö växer någon annan Rubus-form än corylifolius Arrh. Herb. norm. så beskaffad, att han kan innefattas under Arrhenii beskrifning af samma art och under maximus Areschoug. Mina undersökningar öfver dessa frågor gåfvo följande resultat:

1:0) Anser jag R. corylifolius Arrh. Herb. Norm. vara fullt identisk med maritimus v. balticus Areschoug. Visserligen äro de exemplar ur Herb. norm., hvilka jag sett, icke fullt identiska med massan af de individ, som på Örö representera denna art, ty taggarne äro merändels tätare och svagare samt blomställningen mera höjd öfver bladen än hos Arrhenii exemplar, men detta har säkerligen sin förklaring deri, att Arrhenius tagit

sina blomskott i midten af den buskmark, som täcker öns inre, men deremot turionerna i ytterkanten af denna mark; han har sålunda af de förra erhållit rena skuggformer, af de senare deremot en modererad solform, medan deremot de af D:r A. Lund till Areschoug skickade exemplaren antagligen tillhöra den utpreglade solformen från strandklipporna. En olikhet skulle man möjligen tro sig finna i frukterna, enär de hos balticus (Areschoug I. c.) uppgifvas vara »sparse pilosi glabrescentes, hos corylifolius (Arr. l. c.) deremot »glabri». Denna olikhet är dock blott skenbar, ty frukterna äro alltid glatta, om än fruktämnena — ehuru äfven de i regeln glatta — någon gång befinnas bära spridda styfva hår.

2:0) Tror jag mig med säkerhet kunna påstå, att R. maximus, begränsad så, som jag gjort det i K. V. A:s Öfversigt år 1883 p. 78 (maritimus v. ovatus ARESCH.) ej är till arten skild från R. corylifolius ARRH. Den enda egentliga olikheten dem emellan består deruti, att fruktämnena äro hos den senare glatta eller något styfhåriga, hos den förre tätt finludna. Öfriga skiljaktigheter, som i beskrifningarne upptagas, finnas i naturen icke; så t. ex. uppgifva ARESCHOUG och LINDEBERG för vestkustformen »aculei subcurvati» på bladskaften och »stipulæ lineares», men ARRHENIUS för ostkustformen »aculeoli recti» och »stipulæ lanceolatæ», i hvilka hänseenden jag funnit, att den senare dels såsom skarpt utpreglad solform kan hafva nämnda taggar krökta dels att dess stipler variera, så att de än äro lancettlika (17 m.m. × 3 m.m.), än lineära (20 m.m. × 1 m.m.)

3:0) Att på Örö, utom i fråga varande, ej finnes någon form, hvilken ARRH. kan hafva afsett i sin beskrifning. Ön är ej så rik på Rubi, som man torde föreställa sig. I jemförelse både med Gränsöviken och Solbergsudde vid Vestervik och med Hallands Väderö på vestkusten är den fattig. De corylifolii, hvilka der förekomma, äro — utom den nyss behandlade — R. Wahlbergii, nemoralis och pruinosus, de tvenne först nämnda typiska, den siste visserligen omfattande två former, men dock lätt att med Arrhenii karakterer skilja från R. corylifolius.

Är det således otvetydigt, att ARRHENIUS ursprungligen med sin R. corylifolius afsåg endast ostkustformen, så är det å andra sidan klart, att han mottagit intryck af WAHLBERG och till sin art hänfört äfven denne författares R. corylifolius Fl. Gothob. Derför heter det i beskrifningen på frukterna »glabri vel pubescentes» och derför upptager han den Wahlbergske vestkustformen som särskild varietet, β eriocarpa, derför tillägger han i redogörelsen för artens utbredning de skånska och bohusländska lokalerna samt hänvisar i synonymlistan till Wahlbergs arbete. Förutsatt, att min ofvan framstälda åsigt om identiteten mellan Wahlbergs corylifolius och min maximus (l. c.) är riktig, har således Arrhenius redan 1839 förenat till en art samma två former, som Areschoug hänfört till underarten maritimus (balticus och ovatus). Då så är, då namnet corylifolius Sm. är obrukbart och då deremot namnet R. corylifolius ARRH. har alla anspråk på att gälla, finnes hvarken skäl för LINDEBERG att fasthålla vid det nya namnet Lagerbergii eller för Areschoug att återupptaga det högst tvetydiga namnet maritimus L. eller för mig att fortfarande bruka namnen maximus var. halophilus. Det är endast en gärd af rättvisa åt Arrhenius att behålla hans namn, R. corylifolius, för Öröformen (marit. balticus AREschoug) och  $\beta$  eriocarpus för vestkustformen (maritimus ovatus Aresch. i Some obs., Lagerbergii Lindeberg, maximus Aresch. i Sk. Fl. och L. M. Neuman i Öfversigten 1883, maximus v. halophila1) L. M. NEUM. i Bot. Not. 1885 pag. 90).

### R. pruinosus Arrh.

Denna art har af Areschoug (Some Obs. p. 79) uppdelats i tvenne former och hänförts till *R. maximus* såsom en dess varietet. Dessa två former, af hvilka den ene, *suberectus*, endast är känd från Blekinge och den andre, *prostratus*, uppgifves dels för Arrheni, dels för några nya lokaler på ostkusten, har jag funnit växande i hvarandras härhet vid Vestervik<sup>2</sup>). Enligt mina

<sup>1)</sup> Denne form hänförde jag i Öfversigten 1883 med tvekan till R. pruinosus Auct-

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Denna art är ej inskränkt till Sveriges kuster; jag har nemligen sett exemplar af densamma från Jutland, Slesvig och England.

iakttagelser kunna dessa icke skiljas ens som former, ty karaktererna äro icke konstanta. Den senare klädde, tätt krypande utefter kullerstenarne en ganska stor yta knappast tre steg från vattenbrynet, den förre klängde sig upp genom de yttersta buskarne i ofta manshöga, ofta blott alnshöga bågar, några fot längre från stranden; dock observerade jag, att korta turioner, utgångna från prostratus, någon gång voro upprätta, liksom att mycket langa turioner, hvilka på sensommaren hade kommit fram från suberectus släpade sig fram på marken, oförmögna att resa sig i höjden. Ja, jag gjorde det rönet, att i vissa buskar turionerna voro krypande, medan de två-åriga stammarne voro bågformigt uppstigande, hvilket torde böra förklaras derigenom, att en stam, som första året är för klen att resa sig, kan utbilda sitt mekaniska system så, att han under det andra kan intaga den för dylika väfnader mera ansträngande bågformiga ställningen. Den andra olikheten gäller turionens beväpning och skall bestå deri, att hos prostratus taggarne äro mindre och tätare, ej blandade med glandelborst, men hos suberectus längre, strödda och blandade med glandelborst. Hvad först glandelborsten beträffar, sa synes deras uppträdande hos denna art vara ganska nyckfullt. Så t. ex. fann jag hos prostratus en och annan turion vara fri från glandelborst, medan andra deremot voro ganska tätt klädda med dylika. Äfven på den högväxte formen vexlar glandelrikedomen i hög grad. Om man mäter taggarnes längd efter turionens diameter, torde ett motsatt förhållande mot det för Areschougs begge former uppgifna här råda; hos suberectus äro nemligen de längre taggarne i regeln mindre än turionens diameter, hos prostratus deremot lika langa som densamme. Aterstå så de från blomskotten hemtade karaktererna (prostratus: glabrescentibus eglandulosis, aculeis æqualibus munitis; suberectus: pilosis, glandulosis, aculeis inæqualibus munitis). Bland dessa erbjuda de två, nemligen taggarnes beskaffenhet och stammens harighet, ej någon skiljaktighet (hos begge äro taggarne af olika storlek och stammen hårig), den tredje deremot en sådan, ehuru ingalunda fullt konstant; hos suberectus äro nemligen i regeln blomskottens glandelhår mycket rikare än hos *prostratus*, der de någon gång t. o. m. saknas.

Af det föregående torde framgå, att de två former af R. pruinosus, som förekomma vid Vestervik, icke äro skilda genomandra karakterer än sådana, hvilka härröra från lokalens beskaffenhet. Den ene, suberectus, växande på rikare jordmån och i skugga, far det vegetativa systemet mera utbildadt (tjockare och starkare turioner, större blad och blomskott); derjemte äro blomskottens taggar starkare utbildade och dess glandelhår i allmänhet rikare. Den andre, prostratus, som är hänvisad till en solig, mager och oskyddad lokal, blir mindre yppig och fattigare på glandler i inflorescensen, men erhåller starkare turiontaggar. Begge hafva ljusröda blommor.

Lika vanskligt som det skulle vara att uppställa dessa former under nya namn, lika tydligt är det, att de i hög grad öfverensstämma med hvar sin af Areschougs två former - ehuru de habituelt äro något skilda från desamma. Vi skulle således af dem erhålla fyra i smärre hänseende olika typer inom R. pruinosus. Och icke nog dermed, ty Arrhenii pruinosus, sådan den utdelats i HERB. NORM. och sådan jag igenfunnit den på Örö, är icke fullt öfverensstämmande med någon af de fyra typerna. Till växesätt och habitus liknar den fullkomligt min strandform, men de spensliga turionerna med sina sparsamma och små, ofta något krökta, n. borstlika taggar påminna om Kopparholmsformen (prostratus Aresch.), från hvilken den dock ganska betydligt afviker genom mera sammandragen, föga bladig blomställning och hvita blommor. Den har dessutom de 5-taliga turionbladen mycket öfvervägande i antal, medan de 4 förut nämnda formerna hafva de 7-taliga bladen synnerligen talrikt utbildade; icke heller äro dess blad så skrynkliga och krusiga, som hos de öfriga formerna. En liknande form, men utmärkt af ljusröda blommor och bladig, ehuru fåblommig och sammandragen, inflorescens förekommer i närheten af Vestervik. Vi hafva nu ej mindre än sex former. Såsom den sjunde vill jag framställa en, hvilken jag funnit i buskmark på Örö; han är högväxt, har tjock turion

ÖFVERSIGT AF K. VETENSK.-AKAD. FÖRHANDLINGAR 1887, N:o 10. 645

och i förhållande dertill svaga taggar, mycket grofsågade, föga håriga, släta blad, rik fåbladig inflorescens och ljusröda blommor.

Af föregående torde vara lätt att inse, att såväl  $R.\ corylifolius$  Arr. som  $R.\ pruinosus$  Arr. hafva den arterna (men icke varieteterna) inom polymorfa slägten tillkommande variabiliteten. De äro vidare fertila och hafva godt pollen. För deras arträtt fordras ytterligare en egenskap, nemligen »konstanta karakterer». Jag skulle efter mina under sommaren förda anteckningar kunna skrifva en stor tablå öfver dessa kännetecken, men det är helt och hållet obehöfligt, ty de äro på ett så träffande sätt framstälda i Arrhenii monografi, att jag skulle ega föga nytt att tillägga. Under sådana förhållanden synas mig inga skäl förefinnas till att upptaga  $R.\ corylifolius$  Arr. och  $R.\ pruinosus$  Arr. såsom underarter eller varieteter, och jag är öfvertygad, att icke lång tid skall förflyta, innan man finner, att äfven andra, nu som varieteter uppstälda, corylifolier äro arter.

#### Skänker till Vetenskaps-Akademiens Bibliothek.

(Forts. från sid. 628.)

Bologna. R. Accademia delle scienze.

Memorie. (4) T. 7. 1886. 4:o.

Bonn. Naturhistorischer Verein der Preussischen Rheinlande...

Verhandlungen. Jahrg. 44: H. 1. 1887. 8:o.

Braunschweig. Verein für Naturwissenschaft.

Jahresbericht. 3-5(1881/2-1886/7). 8:0.

Budapest. Magyar tudományos akademia.

Mathematikai és természettudományi értesitő. Kötet 4: F. 7–9; 5: 1–5. 1885—1887. 8:0.

Közlemények. Kötet 21: Sz. 2-5. 1885. 8:0.

Ertekezések a mathematikai tudományok Köréböl. Kötet 13: Sz. 1-2. 1886—1887. 8:o.

» a természettudományok Köréböl. Kötet 15: Sz. 19; 16: 1-6; 17: 1. 1885—1887. 8:o.

Archæologiai értersitö. Kötet 6 (1886): Sz. 3-5; 7 (1887): 1-2. 8:0. Ethnologische Mittheilungen aus Ungarn. Jahrg. 1 (1887): H. 1. 4:0. Mathematische und naturwissenschaftliche Berichte aus Ungarn. Bd. 4 (1885/86). 8:0.

Ungarische Revue. 1887: H. 1-7. 4:0.

— Statistisches Bureau.

Publicationen. 20—21. 1886. St. 8:o.

Catalogue de l'exposition du Bureau de statistique 1885. 8:0.

Buenos Aires. Sociedad científica Argentina.

Anales, T. 24: E. 1. 1887. 8:o.

Calcutta. Indian Museum.

COTES, E. C. & SWINHOE, C., A catalogue of the Moths of India. P. 1. 1887. 8:0.

— Asiatic society of Bengal.

Journal. Vol. 54, P. 2: N:o 4; 55, P. 1: 3; P. 2: 3-5; 56, P. 1:1; P. 2:1. 1886—1887. 8:o.

Proceedings. 1886: N:o 8-10; 1887: 1-8. 8:o.

Geological survey of India.

Records. Vol. 20(1887): P. 2-3. 8:o.

Cambridge, U. S. Museum of comparative zoology.

Memoirs. Vol. 16: N:o 1-2. 1887. 4:o.

Bulletin, Vol. 13: N:o 2-5, 1886-1887, 8:o,

Annual report. 1886/87. 8:o.

Harvard college observatory.

HENRY DRAPER memorial. Annual report on the photographic study of stellar spectra. 1. 1887. 4:0.

(Forts. å sid. 680.)

Öfversigt af Kongl. Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar, 1887. N:o 10. Stockholm.

# Über Coincidenzsysteme gewöhnlicher, algebraischer Differentialgleichungen.

#### Von Julius Möller.

[Mitgetheilt den 14. December 1887 durch D. G. LINDHAGEN.]

1. Die singuläre Lösung, wenn eine solche überhaupt existirt, einer Differentialgleichung erster Ordnung

$$(1) f(x, y, y') = 0$$

wo  $y' = \frac{dy}{dx}$ , erhält man bekanntlich aus der Gleichung

$$(2) F(x,y) = 0$$

wenn F(x,y) die Discriminante der Gleichung (1) in Bezug auf  $y^\prime$  bedeutet. Wenn

$$q(x, y, a) = 0$$

das vollständige Integral der Gleichung (1) ist, ist dann die durch (2) dargestellte Curve die Einhüllende des Curvensystems (3). Nun zeigt aber ein einfacher Schluss, dass im allgemeinsten Falle (2) nicht diese Bedeutung hat. Soll nämlich (2) überhaupt eine Lösung sein der Gleichung (1), muss der durch die Differentiirung von (2) hergeleitete Werth von y' (1) befriedigen, was in der That eine neue Bedingung ist. Im allgemeinen ist daher die Bedeutung der durch (2) dargestellte Curve eine andere, und es sind dabei vorläufig zwei Auslegungen möglich. Weil nämlich in irgend einem Punkte dieser Curve zwei y'-Werthe der Gleichung (1) zusammenfallen, müssen entweder

zwei verschiedene Curven des Systems (3) sich daselbst berühren, oder es muss eine einzige von diesen Curven eine Singularität mit zwei zusammenfallenden Tangenten, d. h. eine Spitze, haben. Jenes bildet nun wieder eine Ausnahme, wie verschiedene Forscher, unter denen hier DARBOUX¹) und BJÖRLING²) erwähnt werden mögen, nachgewiesen haben; es entspricht einem quadratischen Factor in (2).

Es ist also, nach diesen Verfassern, die Curve (2) in der Regel der Ort der Spitzen der Integralcurven; nur ausnahmweise Einhüllende oder Ort der Berührungspunkte der Integralcurven.

Für näheres Studium weise ich indessen auf die genannten Verfasser selbst hin. Da ich aber beabsichtige ähnliche Untersuchungen betreffend Differentialgleichungen höherer Ordnung hier zu machen, habe ich es diesem Zwecke angemessen befunden die obigen Resultate am wenigstens kurz zu erwähnen.

2. Es werden im folgenden die Ableitungen von y mit y', y'', ...  $y^{(n)}$  statt  $\frac{dy}{dx}$ ,  $\frac{d^2y}{dx^2}$ , ...  $\frac{d^ny}{dx^n}$  bezeichnet; ferner die partiellen Ableitungen irgend einer Function  $\varphi(x, y, y' \dots y^{(n)})$  nach  $x, y, y', \dots y^{(n)}$  mit  $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \dots \varphi_{n+2}$ , so dass also  $\frac{d\varphi}{dx} = \varphi_1, \frac{d\varphi}{dy} = \varphi_2, \frac{d\varphi}{dy} = \varphi_3, \dots \frac{d\varphi}{dy^{(n)}} = \varphi_{n+2}.$ 

Es sei gegeben eine algebraische Differentialgleichung zweiter Ordnung

(f) 
$$f(x, y, y', y'') = 0.$$

Ihr Grad sei p in Bezug auf y''; die Coefficienten von  $y''^p$ ,  $y''^{p-1}, \ldots y''^0$  seien rationale, ganze Functionen von x, y und y'.

Eliminirt man y'' zwischen (f) und

$$\frac{df}{dy''} = 0 \quad (f_4 = 0),$$

erhält man die Gleichung, welcher x, y und y' genügen müssen,

<sup>1)</sup> Bulletin des sciences mathématiques, T. 4 (1873), S. 158 u. folg.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Bih. till K. Sv. Vet.-Akad. Handl., Bd 12, Afd. I, N:o 7 (1887).

ÖFVERSIGT AF K. VETENSK.-AKAD. FÖRHANDLINGAR 1887, N:0 10, 649

damit in (f) zwei y''-Werthe zusammenfallen. Diese Gleichung sei

$$(F) F(x, y, y') = 0.$$

Derivirt man nun (F), wird im allgemeinen dasjenige y'', das man so erhält, (f) nicht genügen; wir wollen dieses y'', um Missverständnisse zu vermeiden, mit  $\eta''$  bezeichnen. Man kann die Differentiirung von (F), da diese Gleichung durch die Elimination von y'' aus (f) und  $f_4 = 0$  entstand, in der Weise ausführen, dass man diese beiden derivirt. Man erhält dadurch

$$\begin{split} f_1 &+ f_2 \cdot y' + f_3 \cdot \eta'' + f_4 \cdot Dy'' = 0\,, \\ f_{14} &+ f_{24} \cdot y' + f_{34} \cdot \eta'' + f_{44} \cdot Dy' = 0\,, \end{split}$$

wo  $Dy'' = \frac{dy''}{dx}$ 1). Diese Gleichungen könnten zweierlei befriedigt werden. Weil  $f_4 = 0$  ist, könnte vielleicht  $Dy'' = \infty$  werden; dies forderte aber, dass auch  $f_{44} = 0$  sei. Diese Bedingung ist erfüllt, bloss wenn mindestens drei Werthe von y'' gleich werden,

erfüllt, bloss wenn mindestens drei Werthe von y'' gleich werden, was bis auf weiteres ausgeschlossen sei. In der Regel wird also Dy'' finit sein, und dann muss

$$f_1 + f_2 y' + f_3 \eta'' = 0$$

sein. Hierdurch wird  $\eta''$  bestimmt. Soll nun  $\eta'' = y''$  sein, muss man also

$$f_1 + f_2 y' + f_3 y'' = 0$$

haben, also noch eine Bedingung, welcher y'' ausser den Gleichungen (f) und  $f_4 = 0$  genügen sollte. Im allgemeinen fällt also  $\eta''$  mit y'' nicht zusammen, d. h. (F) ist kein singuläres Integral der Gleichung (f).

Anfänglich werden wir nun den allgemeinsten Fall betrachten, wo also  $\eta'' \gtrsim y''$  und  $f_1 + f_2 y' + f_3 y'' \gtrsim 0$  ist.

3. Die Gleichung (f) bestimmt ein doppelt unendliches System von Curven, ihre Integralcurven, welche vir kurz die f-Curven nennen wollen; die Gleichung (F) ein einfach unendliches System von Curven, das Coincidenzsystem, kürzlich die F-Curven.

<sup>1)</sup> Nicht mit y", der der Gleichung (f) zugehörigen dritten Ableitung von y, zu verwechseln.

Unsere Aufgabe ist, die Beziehungen zu erforschen, die zwischen den beiden Systemen stattfinden können.

Zunächst ist zu merken, dass durch irgend einen Punkt der Ebene noch unendlich viele f-Curven hindurchgehen, den unendlich vielen Richtungen vom Punkte aus entsprechend. Wählt man aber irgend eine von diesen Richtungen aus, d. h. giebt man auch dem y' einen gewissen Werth, erhält man nur eine endliche Zahl einander im Punkte berührende Curven und zwar p, von denen jede einem der p y''-Werthe aus (f) entspricht.

Genügt nun aber der gewählte Werth von y' der Gleichung (F) und also zwei y''-Werthe gleich werden, gestaltet sich die Sache folgendermassen. Entweder haben zwei verschiedene f-Curven denselben Werth von y'', d. h. osculiren einander, oder es muss eine einzige f-Curve eine Singularität mit zwei gleichen y''-Werthen besitzen.

Jener Fall fordert indessen ein vollständiges Quadrat als Factor in (F). Ist nämlich

$$\psi(x, y, y', a) = 0$$

das erste Integral der Gleichung (f), wird man finden, dass die linke Seite der Gleichung (F) aus der Discriminante des  $\varphi$  in Bezug auf a, mit einem quadratischen Factor multiplicirt, besteht. Dies wird in ganz derselben Art gezeigt, wie Darboux den entsprechenden Satz bei Differentialgleichungen erster Ordnung beweist<sup>1</sup>). Da nun zwei verschiedenen f-Curven auch zwei verschiedene Werthe der Grösse a gehören, muss eben der Fall, wovon die Rede ist, jenem quadratischen Factor entsprechen. Von einer gegebenen Differentialgleichung ausgehend, wird man natürlich nur ausnahmweise einen solchen Factor erhalten; also wird der fragliche Fall auch nur ausnahmweise vorkommen.

4. In der Regel hat also eine von den f-Curven eine Singularität mit zwei gleichen y''-Werthen. Zu leichterer Orientirung wollen wir zuerst annehmen, dass das vollständige Integral algebraisch und zu rationaler, ganzer Form gebracht worden

<sup>1)</sup> A. a. O., S. 175.

öfversigt af K. vetensk.-akad. förhandlingar 1887, N:o 10. 651

ist. Den zu untersuchenden Punkt wählen wir zum Anfangspunkt der Coordinaten und die Tangente der Curve zur Axe der x. Die Curve muss dann im Anfangspunkte zwei Äste haben, deren jeder nach Cayley<sup>1</sup>) durch eine Gleichung von der Form

$$y = Ax^r + Bx^s + \dots$$

charakterisirt ist, wo die Exponente  $r, s, \ldots$  ganze Zahlen oder Brüche mit dem Nenner 2 sind und r (der kleinste) > 1 ist. Für x=0, y=0 wird aber y'' unendlich wenn  $r=\frac{3}{2}$ , und verschwindet wenn r>2 ist; also ist im allgemeinen r=2. Damit die Äste denselben Werth von y'' haben, muss auch A für beide gleich sein. Ihre Gleichungen werden von der Form

$$y = ax^{2} + bx^{5} + \dots$$
  
 $y = ax^{2} - bx^{5} + \dots$ 

woraus man findet, dass die Gleichung der Curve von der Form

$$(y - ax^2)^2 + q(x, y) = 0$$

ist, wo q(x, y) nur solche Glieder enthält, die von höherem als dem vierten Grade werden, falls  $x^2$  statt y darin substituirt wird.

Diese Gleichung repräsentirt eine solche Spitze, bei welcher die beiden Curvenäste auf derselben Seite der Tangente liegen, die »Schnabelspitze», die unter anderem einem Doppelpunkte und einer Spitze äquivalent ist<sup>2</sup>).

5. Es wird jetzt gezeigt werden, dass *immer*, also auch wenn das vollständige Integral transscendent ist, eine Singularität der eben besprochenen Art vorkommt.

Derivirt man die Gleichung (f) erhält man

(1) 
$$f_1 + f_2 y' + f_3 y'' + f_4 y''' = 0.$$

Hieraus ergiebt sich, dass y''' für das fragliche Werthsystem von x, y, y', y'', das mit  $x_0, y_0, y'_0, y''_0$  bezeichnet werde, unendlich ist. Ihr reciproker Werth, d. h.  $\frac{dx}{dy''}$ , ist dagegen endlich

<sup>1) &</sup>quot;On the higher singul. of a plane Curve", Quart. Journ. of Mathem., V. 7.

<sup>2)</sup> Cayley, a. a. O.

und, zufolge der Annahme im Anfange des Art. 2, eine in der Nähe von  $x_0, y_0, y'_0, y''_0$  synektische Function, kurzweg  $\varphi(x, y, y', y'')$ . Fassen wir denn x, y und y' als Functionen von y'' auf, so ist dx = dx' = dx' = dx'

$$\frac{dy}{dy''} = y' \frac{dx}{dy''} \text{ and } \frac{dy'}{dy''} = y'' \frac{dx}{dy''}, \text{ also}$$

$$\begin{cases} \frac{dx}{dy''} = \varphi(x, y, y', y'') \\ \frac{dy}{dy''} = y' \cdot \varphi(x, y, y', y'') \\ \frac{dy'}{dy''} = y'' \cdot \varphi(x, y, y', y'') \end{cases}$$

Wir haben hier ein System simultaner Differentialgleichungen, welche die Ableitungen von x, y und y' als synektische Functionen in der Nachbarschaft von  $x_0$ ,  $y_0$ ,  $y'_0$ ,  $y''_0$  bestimmen. Die Integrale selber x, y und y' sind dann synektische Functionen von y'' in der Nachbarschaft von  $y''_0$  und können also in diesem Bereich in convergente Reihen nach den ganzen Potenzen von  $(y''-y''_0)$  entwickelt werden 1). Die Coefficienten dieser Reihen werden durch successives Differentiiren der Gleichungen (2) ermittelt. Aus der ersten von diesen erhält man

$$\frac{d^2x}{dy''^2} = \varphi_1 \cdot \frac{dx}{dy''} + \varphi_2 \cdot \frac{dy}{dy''} + \varphi_3 \cdot \frac{dy'}{dy''} + \varphi_4.$$

Weil  $\frac{dx}{dy''}$ ,  $\frac{dy}{dy''}$  und  $\frac{dy'}{dy''}$  für  $x_0$ ,  $y_0$ ,  $y'_0$ ,  $y''_0$  verschwinden, wird  $\frac{d^2x}{dy''^2} = \varphi_4 = 2\alpha$ , welche Grösse nicht verschwindet, da es sich von dem Gleichsein bloss zweier y''-Werthe handelt (vgl. Art. 11). Die das x bestimmende Reihe ist also (wir schreiben kürzlich x, y, y', y'' statt  $x-x_0, y-y_0, y'-y'_0, y''-y''_0$ )

$$(3) x = \alpha y''^2 + \beta y''^3 + \dots$$

Man könnte darnach ebenso die y-Reihe erreichen. Das ist doch nicht nöthig. Aus (3) ergiebt sich nämlich<sup>2</sup>)

$$y'' = Ax^{1/2} + Bx + Cx^{3/2} + \dots$$

 <sup>&</sup>quot;Théorie des fonctions elliptiques", par MM. BRIOT et BOUQUET, Paris 1875, S. 333.

<sup>2)</sup> Vgl. Briot et Bouquet, a. a. O., S. 340.

Integrirt man nun zweimal, erhält man

(4) 
$$y = y'_0 x + \frac{1}{2} y'_0 x^2 + a x^{5/2} + b x^3 + c x^{7/2} + \dots^4$$

Wir sind denn zu demselben Resultate gelangt wie im letzten Art. Der Unterschied ist nur, dass die rechte Seite in (4) unendlich viele Glieder enthalten kann, wodurch aber die Singularität keine Änderung erleidet.

- 6. Von dem im Anfange des Art. 3 angeführten folgt nun: erstens, da die Coordinaten des untersuchten Punktes ganz beliebig gewählt wurden, dass überall in der Ebene bei dem Systeme der f-Curven Schnabelspitzen vorkommen; zweitens dass in einer jeden dieser Singularitäten diejenige f-Curve, der dieselbe gehört, von einer F-Curve berührt wird; und drittens, dass in jedem Punkte der Ebene die Anzahl dieser Singularitäten gleich m ist, natürlich m verschiedenen f-Curven gehörig, wenn m den Grad des g' in (F) bedeutet. Wählen wir irgend eine von den f-Curven aus, können wir ihre Beziehung zu dem Systeme der f-Curven wie folgt aussprechen: diejenigen von den f-Curven, von welchen dieselbe berührt wird, haben im Berührungspunkte eine Schnabelspitze.
- 7. Jetzt wollen wir annehmen, dass (F) ein singuläres Integral ist. In dem Falle sind die F-Curven zu dem von (f) definirten Curvensystem mitzurechnen. Der eine Werth von y'' gehört dann einer F-Curve, und weil also bloss ein Werth den f-Curven gehört, brauchen diese keine Singularitäten zu haben, sondern nur gewöhnliche Punkte. Irgend eine der F-Curven ist osculirende zu denjenigen f-Curven, von denen sie berührt wird.

Dies bestätigt sich analytisch in folgender Weise. Damit (F) singuläres Integral sei, musste die Bedingung

<sup>1)</sup> Setzt man  $x=u^2$ , wird y'' syncktische Function von u, und also auch 2uy'', d. i.  $\frac{dy'}{du}$ . Dasselbe gilt dann auch betreffend y' (Briot et Bouquet, a. a.

O., S. 327), weiter auch 2uy', d. i.  $\frac{dy}{du}$ , somit schliesslich für y. Die Entwickelung von y nach u, d. h.  $x^{1/2}$ , ist also zulässig, was wohl übrigens von den Auseinandersetzungen des Art. selbst unmittelbar folgen dürfte.

(1) 
$$f_1 + f_2 y' + f_3 y'' = 0$$

erfüllt sein (Art. 2). Aus der Gleichung (1) in Art. 5 sieht man, dass in diesem Falle y''' die Form  $\frac{0}{0}$  annimmt. Um y''' zu bestimmen, muss man deriviren, wobei man die quadratische Gleichung

(2) 
$$f_{44}y'''^2 + (2f_{14} + 2f_{24}y' + 2f_{34}y'' + f_3)y''' + f_{11} + 2f_{12}y' + f_{22}y'^2 + f_2y'' + 2f_{13}y'' + 2f_{23}y'y'' + f_{33}y''^2 = 0$$

erhält. Nun ist aber zu bemerken, dass (F) auch ein Integral ist sowohl der Gleichung  $f_4=0$  wie auch der Gleichung (1): die Ableitung y'' von (F) genügt ja diesen beiden ebensowohl wie der Gleichung (f). Man kann also die folgenden Ableitungen von (F) durch Differentiiren entweder aus  $f_4=0$  oder aus (1) erhalten. So erhält man für ihre Ableitung y''' die beiden Gleichungen

(3) 
$$f_{44}y''' + f_{14} + f_{24}y' + f_{34}y'' = 0$$

(4) 
$$(f_{14} + f_{24}y' + f_{34}y'' + f_3)y''' + f_{11} + 2f_{12}y' + f_{22}y'^2 + f_2y'' + 2f_{13}y'' + 2f_{23}y'y'' + f_{33}y''^2 = 0.$$

Der Werth von y''', der diesen genügt, macht auch (2) identisch verschwinden. Mithin gehört die eine Wurzel dieser Gleichung dem singulären Integral (F), und die andere erhält man aus der lineären Gleichung

(5) 
$$f_{44}y''' + f_3 + f_{14} + f_{24}y' + f_{34}y'' = 0.$$

Es wird also y''' eine synektische Function von x, y, y' und y''; man kann denn in diesem Falle 1) ein simultanes System von der Form

$$\frac{dy''}{dx} = \varphi(x, y, y', y'')$$

$$\frac{dy'}{dx'} = y''$$

$$\frac{dy}{dx} = y'$$

bilden und daraus y, y' und y'' nach ganzen Potenzen von x entwickeln. Man erhält für y:

<sup>1)</sup> Ebenso wie für ein beliebiges Werthsystem (welches (F) nicht befriedigt).

ÖFVERSIGT AF K. VETENSK.-AKAD. FÖRHANDLINGAR 1887, N:o 10. 655

$$y = y_0' x + \frac{1}{2} y_0'' x^2 + a x^3 + \dots$$

8. Die aus (3) und (5) im letzten Art. entspringenden Werthe von y''' sind im allgemeinen verschieden. Die Bedingung ihrer Gleichheit ist

$$f_3 = 0$$
.

Wenn diese erfüllt ist, sollte also die F-Curve eine vierpunktige Berührung mit der f-Curve haben; es seien die vier Punkte A, B, C und D. Die folgende, unendlich benachbarte, f-Curve muss nun die Punkte B, C, D und noch einen mit der F-Curve gemein haben; folglich haben diese beiden f-Curven die Punkte B, C und D gemein, d. d0, d1, eine Berührung zweiter Ordnung. Es giebt also an jeder Stelle drei Curven, nämlich die beiden auf einander folgenden f-Curven und die f-Curve, die denselben Werth von f1 haben. Dieser Fall ist also nur möglich, wenn mindestens f2 Werthe von f2 zusammenfallen f3.

Hier aber, wo es sich von dem Gleichwerden bloss zweier y''-Werthe handelte, bleibt uns also nur eine Deutung übrig, nämlich: (F') ist particuläres Integral.

9. Im letzten Art. var die Gleichung

$$(1) f_1 + f_2 y' + f_3 y'' = 0$$

in der Weise befriedigt, dass

$$f_3 = 0$$

und also auch

$$(3) f_1 + f_2 y' = 0$$

waren. Wir erhielten (F) als particuläres Integral von (f), wobei wir doch vorausgesetzt hatten, dass (F) überhaupt ein Integral sei. Dies ist aber, wenn (2) und (3) erfüllt sind, keinesweges nöthig. Es wurde in Art. 2 erwiesen, dass die Ableitung  $y''(\eta'')$  von (F) sich aus

$$(4) f_1 + f_2 y' + f_3 \eta'' = 0$$

<sup>1)</sup> Die analytische Begründung der hier gemachten Behauptungen, welche nicht sehr schwer ist, lasse ich weg.

ergeben solle, und dass die Gleichheit von y'' und  $\eta''$  eben die Bedingung (1) fordere. Zerfällt aber (1) in (2) und (3), verschwindet (4) identisch, und  $\eta''$  braucht nicht y'' gleich zu sein. Im Gegentheil ist in der Regel in diesem Falle  $\eta'' \gtrsim y''$ ; y''' ergiebt sich auch dann aus der Gleichung (2) des Art. 7, nur dass  $f_3 = 0$  ist, und man erhält aus dieser zwei verschiedene, finite Werthe von y'''. Man ersieht leicht, dass auch in diesem Falle y nach ganzen Potenzen von x sich entwickeln lässt; aber man erhält zwei Reihen, was bedeutet, dass es sich von zwei f-Curven handelt. Dies ist natürlich derjenige Fall, wo die f-Curven längs irgend einer der f-Curven einander osculiren, was ein vollständiges Quadrat in (F) forderte f-Curven f-Curve

10. Bevor wir weiter gehen, wollen wir das vorhergehende an einigen einfachen Beispielen erläutern.

(1) 
$$y''^2 - 2xy'' + 6y' = 0^{-1}$$
.

Die Gleichung (F) wird

$$6y'=x^2.$$

Der hieraus abgeleitete Werth von  $y''(\eta'')=\frac{x}{3}$  genügt der gegebenen Gleichung nicht (wohl aber der Gleichung  $f_1+f_2y'+f_3\eta''=0$ , wie leicht bestätigt wird). Die Bedeutung derselben ist hier die allgemeine: diejenigen f-Curven, welche irgend eine von den F-Curven

$$18y = x^3 + c$$

berühren, haben Schnabelspitzen in den Berührungspunkten.

Das vollständige Integral ist

$$100(12y + a^2x - 3ax^2 + 2x^3 - b)^2 + a(4x - a)^5 = 0.$$

Die Coordinaten der Schnabelspitze sind  $x = \frac{a}{4}$ ,  $y = \frac{b}{12} - \frac{a^3}{128}$ .

(2) 
$$2y''^3 - 6y''^2 + 54x - 27y' = 0.$$

(F) 
$$(y'-2x)(y'-2x-\frac{8}{27})=0$$
.

Die Factoren geben beide  $\eta''=2$ . In Verbindung mit y'=2x genügt dieser Werth der gegebenen Gleichung nicht; genügt hin-

<sup>1)</sup> Vgl. Björling, a. a. O., S. 11.

öfversigt af k. vetensk.-akad. förhandlingar 1887, N:o 10: 657

gegen wenn  $y' = 2x + \frac{8}{27}$  ist. Keiner der Factoren machen  $f_{44}^{(4)}$  oder  $f_3$  gleich Null. Also bestimmt y' = 2x, d. h.

$$y = x^2 + c$$

21/1

.. 115 3

Schnabelspitzen in den f-Curven;  $y'=2x+\frac{8}{27}$ , woraus

$$y = x^2 + \frac{8}{17}x + c',$$

ist dagegen singuläres Integral. Das vollständige Integral ist  $^{\prime\prime}$ 

$$25(y-2ax-b)^2=16(x-a)^5$$
.

Die Coord. der Schnabelsp. sind x = a,  $y = b + 2a^2$ .

(3) 
$$(x^2 - 2y')y''^2 - 4xy'y'' + 4y'^2 - 8x^2y' = 0.$$
 
$$(F) \qquad y'(y' - x^2)^2 = 0.$$

Der Factor y'=0 giebt  $\eta''=0$ , was der gegeb. Gleichung genügt.

$$f_3 = -\ 2y''^2 - 4xy'' + 8y' - 8x^2$$

verschwindet aber nicht; y'=0, d. i. y=c ist also singuläres Integral. Der übrige Factor  $y'=x^2$  giebt  $\eta''=2x$ ; genügt nicht. Dagegen wird  $f_3=0$  und  $f_1+f_2y'=0$ . Diejenigen f-Curven also, welche eine der Curven

$$3y = x^3 + c'$$

berühren, osculiren einander (Art. 9). Das vollständige Integral ist

$$9(y - ax - b)^2 + (x^2 - 2a)^3 = 0.$$

(4) 
$$y''^{3} = (xy'' - y')^{2}.$$

$$(F) \qquad y'(27y' - 4x^{3}) = 0.$$

Es geben die beiden Factoren Werthe von  $\eta''$ , welche die gegebene Gleichung befriedigen; für y'=0 ist auch die Bedingung  $f_3=0$  erfüllt, was aber für  $27y'=4x^3$  nicht geschieht.

$$27y = x^4 + c$$

ist also singuläres Integral; aber

$$y = c'$$

particuläres. Das vollständige Integral ist

$$2y = a^2x^2 - 2a^3x + b\,.$$

11. Wir werden jetzt den Fall, wo mehr als zwei y''-Werthe zusammenfallen, in Betrachtung ziehen. Mit q', q''...  $q^{(\ell)}$  Öfversigt af K. Vet.-Akad. Förh. Årg. 44. N:o 10.

bezeichnen wir kurz die successiven partiellen Ableitungen irgend einer Function  $\varphi$  nach y'' (also  $\varphi' = \varphi_4 = \frac{d\varphi}{dy''}$ ,  $\varphi'' = \varphi_{44} = \frac{d^2\varphi}{dy''^2}$ , ...  $\varphi^{(k)} = \frac{d^k\varphi}{dy''^k}$ ). Nehmen wir an, es werden m y''-Werthe gleich einander, sind also die Bedingungen

(1) 
$$f' = 0, f'' = 0, f''' = 0, \dots f^{(m-1)} = 0$$

erfüllt. Ist nun (F) kein Integral von (f), erhält man ein System simultaner Differentialgleichungen von ganz gleichem Aussehen wie in Art. 5; der wesentliche Unterschied aber ist, dass  $\frac{d^2x}{dy''^2}$ , wie wir sogleich finden werden, für das fragliche Werthsystem  $(x_0, y_0, y'_0, y''_0)$  verschwindet. Zuvor machen wir jedoch folgende Bemerkung: so lange wie die aus den erwähnten Gleichungen sich ergebenden successiven Ableitungen von x verschwinden, werden auch die Ableitungen von y und y' verschwinden. Man ersieht dies leicht, wenn man vor dem Differentiiren die Gleichungen in der Form

(2) 
$$\begin{cases} \frac{dx}{dy''} = \varphi(x, y, y', y'') \\ \frac{dy}{dy''} = y' \frac{dx}{dy''} \\ \frac{dy'}{dy''} = y'' \frac{dx}{dy''} \end{cases}$$

schreibt. Ist nun  $\varphi'=0$ , wird  $\frac{d^2x}{dy''^2}=0$ , mithin auch  $\frac{d^2y}{dy''^2}=0$  und  $\frac{d^2y'}{dy''^2}=0$ . Bei der nächsten Differentiirung der ersten Gleichung erhält man also ausser  $\varphi''$  nur solche Glieder, die gleich Null werden; ist denn  $\varphi''=0$ , wird auch  $\frac{d^3x}{dy''^3}=0$ , u.s.w. Gilt es also die erste Ableitung von x zu haben, die nicht verschwindet, braucht man nur auf die partiellen Ableitungen von  $\varphi$  nach y'' Rücksicht zu nehmen.

Setzt man  $f_1 + f_2 y' + f_3 y'' = - {}^{!}P$ , ist im System (2)  $\varphi = f' \cdot {}^{!}P^{-1}$  (vgl. (1) Art. 5). Daraus ergiebt sich  $\varphi' = f' \cdot {}^{!}P^{-1}$ 

öfversigt af k. vetensk.-akad. förhandlingar 1887, N:o 10. 659

-f'.  $P^{-2}$ . P', u. s. w., und wir finden, dass, zufolge der Gleichungen (1),  $\varphi'$ ,  $\varphi''$ , ...  $\varphi^{(m-2)}$  gleich Null werden. Die erste Ableitung von x, welche nicht verschwindet, ist denn  $\frac{d^n x}{dy''^m}$ . Anstatt der Gleichung (3) des Art. 5 erhält man also in diesem Falle

$$x = \alpha y''^m + \beta y''^{m+1} + \dots$$

Also

$$y'' = Ax^{\frac{1}{m}} + Bx^{\frac{2}{m}} + \dots$$

oder durch zweimaliges Integriren

$$y = y'_0 x + \frac{1}{2} y''_0 x^2 + a x^{2 + \frac{1}{m}} + b x^{2 + \frac{21}{m}} + \dots^1$$

Eine Curve, welche von einer solchen Gleichung gekennzeichnet ist, hat m Äste und eine Singularität, die sich bei der Untersuchung algebraischer Curven als m-1 Spitzen und  $(m-1)^2$  Doppelpunkten äquivalent erwiesen hat 2).

12. Die der Gleichung (F) zugehörige Ableitung  $y''(\eta'')$  muss in diesem Falle, weil (F) durch die Elimination des y'' aus j=0 und einer beliebigen von den Gleichungen (1) des vor. Art. entstanden ist, den folgenden m Gleichungen

$$\begin{aligned}
f_1 + f_2 y' + f_3 \eta'' + f' \cdot Dy'' &= 0 \\
f'_1 + f_2 y' + f'_3 \eta'' + f'' \cdot Dy'' &= 0 \\
\vdots &\vdots &\vdots &\vdots \\
f_1^{(m-1)} + f_2^{(m-1)} y' + f_3^{(m-1)} \eta'' + f^{(m)} Dy'' &= 0
\end{aligned}$$

genügen (vgl. Art. 2). Aus der letzten von diesen folgt, dass Dy'' finit ist; die übrigen nehmen dann die Form

<sup>1)</sup> Vgl. die Note, S. 653; man setze hier  $x = u^m$ .

<sup>2)</sup> S. CAYLEY, a. a. O., oder BJÖRLING, »Om eqvivalenter till högre singulariteter i plana algebraiska kurvor», K. Vet.-Akad. Förh. 1878, n:o 7.

an. Es muss also hier  $\frac{f_1 + f_2 y'}{f_3} = \frac{f'_1 + f'_2 y'}{f'_3} = \dots = \frac{f_1^{(m-2)} + f_2^{(m-2)} y'}{f_3^{(m-2)}}$  sein.

Soll nun (F) singuläres Integral sein (y'' = y''), ist es also auch in diesem Falle nothwendig, dass die Gleichung

$$f_1 + f_2 y' + f_3 y'' = 0$$

besteht; die Ableitung y''', die wieder von der Form  $\frac{0}{0}$  wird (Art. 5, (1)) hat man aus der Gleichung (2) des Art. 7 zu berechnen. Diese löst sich, ebenso wie da, in zwei lineäre Gleichungen auf, von welchen die eine, nämlich (4), einen finiten, dem Integrale (F) gehörigen, Werth von y''' giebt  $^1$ ); die andere, die Gleichung (5) daselbst, die von der Form

$$f''y''' + f_3 = 0$$

wird, macht dagegen  $y''' = \infty$ . Dann aber bilden wir auch hier ein System Differentialgleichungen von derselben Form wie das System (2) des vor. Art. Aber die erste Ableitung von x, die nicht verschwindet, wird hier  $\frac{d^{m-1}x}{dy''^{m-1}}$  sein. Denn die Ableitung  $\frac{dx}{dy''}$  erhält man jetzt (aus der letzten Gleichung) =  $-f'' \cdot f_3^{-1}$ ; dieselbe enthält also f'' anstatt f' im vor. Art. Die x-Reihe wird also in diesem Falle

$$x \doteq \alpha y''^{m-1} + \beta y''^m + \dots$$

woraus ergiebt sich

$$y'' = Ax^{\frac{1}{m-1}} + Bx^{\frac{2}{m-1}} + \dots$$
$$y = y_0'x + \frac{1}{2}y_0''x^2 + ax^{2+\frac{1}{m-1}} + bx^{2+\frac{2}{m-1}} + \dots$$

Die f-Curve hat also in diesem Falle nur m-1 Äste und eine Singularität, welche m-2 Spitzen und  $(m-2)^2$  Doppelpunkten äquivalent ist.

Von dem soeben betrachteten Falle ist wieder derjenige zu unterscheiden, wo die Bedingung  $f_1 + f_2 y' + f_3 y'' = 0$  in der

<sup>1)</sup> Die Gleichung (3) daselbst verschwindet identisch.

öfversigt af K. vetensk.-akad. förhandlingar 1887, N:o 10. 661

Weise erfüllt ist, dass die Functionen  $f_1 + f_2y'$  und  $f_3$  jede für sich verschwinden. Man erhält dann Fälle, welche den in den Art. 8 und 9 untersuchten verwandt sind; auf diese sehr speciellen Fälle werde ich jedoch nicht weiter eingehen.

#### 13. Die Gleichung

$$y''^m = x$$

giebt uns ein sehr einfaches Beispiel des in Art. 11 untersuchten Falles. Für

$$x = 0$$

haben wir m gleiche Werthe von y''. Es ist kein Integral; ferner ist zwar die Bedingung  $f_3 = 0$  erfüllt, aber nicht  $f_1 + f_2 y'' = 0$ , woraus folgt, dass es sich von keinem besonderen Ausnahmefall handelt, sondern die f-Curven müssen für v = 0 die im Art. 11 erwähnte Singularität haben. Dies bestätigt sich aus dem vollständigen Integrale, das

$$(y-ax-b)^m = \frac{m^{2m}}{(m+1)^m(2m+1)^m} \cdot x^{2m+1}$$

ist.

Ebenso liefert die Gleichung

$$(2) y''^m = y'$$

ein Beispiel des im vor. Art. erwähnten Falles. Wen y'=0 ist, fallen m y''-Werthe zusammen. Die Bedingung  $f_3=0$  ist nicht erfüllt; y'=0, oder

$$y == c$$

ist singuläres Integral, und die f-Curven haben die im vor. Art. bestimmte Singularität. Das vollständige Integral ist

$$(y-b)^{m-1} = \frac{(m-1)^{2m-1}}{m^m \cdot (2m-1)^{m-1}} (x-a)^{2m-1}.$$

14. Eine Differentialgleichung beliebiger Ordnung n lässt sich in ähnlicher Weise untersuchen. Dieselbe sei

$$(j') j'(x, y, y', y'', \dots y^{(n)}) = 0.$$

Der Grad des  $y^{(n)}$  sei p; die Coefficienten von  $y^{(n)^p}$ ,  $y^{(n)^{p-1}}$ , ...  $y^{(n)^0}$  seien rationale, ganze Functionen von  $x, y, y', y'', \dots y^{(n-1)}$ .

Wird nun  $y^{(n)}$  zwischen (f) und

$$\frac{df}{dy^{(n)}} = 0 \quad (f_{n+2} = 0)$$

eliminirt, erhält man die Gleichung

(F) 
$$F(x, y, y', y'', \dots y^{(n-1)}) = 0$$

welche die Bedingung ist, dass  $y^{(n)}$  gleiche Werthe erlangt; wir wollen zuerst annehmen, es fallen nur zwei Werthe zusammen.

Durch die Differentiirung der Gleichung (f) erhält man, wenn die Function  $f_1 + f_2 y' + f_3 y'' + \ldots + f_n y^{(n-1)}$  kürzlich mit  $\psi$  bezeichnet wird,

(1) 
$$\psi + f_{n+1}y^{(n)} + f_{n+2}y^{(n+1)} = 0.$$

 $y^{(n+1)}$  wird also, da  $f_{n+2}=0$  ist, unendlich gross; wir können aber, wie im Art. 5, für das fragliche Werthsystem  $(x_0, y_0, y_0', \dots y_0^{(n)})$  auch hier ein System von simultanen Differentialgleichungen bilden, nämlich

(2) 
$$\begin{cases} \frac{dx}{dy^{(n)}} = \varphi(x, y, y', y'', \dots y^{(n)}) \\ \frac{dy}{dy^{(n)}} = y' \cdot \frac{dx}{dy^{(n)}} = y' \cdot \varphi \\ \frac{dy'}{dy^{(n)}} = y'' \cdot \frac{dx}{dy^{(n)}} = y'' \cdot \varphi \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \frac{dy^{(n-1)}}{dy^{(n)}} = y^{(n)} \cdot \frac{dx}{dy^{(n)}} = y^{(n)} \cdot \varphi \end{cases}$$

aus welchem  $x, y, y', y'', \ldots y^{(n-1)}$  sich als synektische Functionen von  $y^{(n)}$  ergeben werden. Somit findet man, wenn man wieder statt  $x-x_0, y-y_0, \ldots y^{(n)}-y_0^{(n)}$  nur  $x, y, \ldots y^{(n)}$  schreibt,

$$x = \alpha y^{(n)^2} + \beta y^{(n)^3} + \dots$$

also

$$y^{(n)} = Ax^{1/2} + Bx + Cx^{3/2} + \dots$$

Integrirt man hier *n*-mal, wird also in der Nachbarschaft von  $x_0, y_0, \dots y_0^{(n)}$  das Integral von der Gleichung

ÖFVERSIGT AF K. VETENSK.-AKAD. FÖRHANDLINGAR 1887, N:o 10. 663

$$(3) \ \ y = y_0'x + \frac{1}{2}y_0''x^2 + \ldots + \frac{1}{n}y_0^{(n)}x^n + ax^{n+\frac{1}{2}} + bx^{n+1} + cx^{n+\frac{3}{2}} + \ldots$$

bestimmt<sup>1</sup>). Es repräsentirt diese Gleichung auch eine Art Spitze, aber von höherer Ordnung als die in Art. 4 erwähnte (d. h. wenn n > 2); dieselbe ist einer gewöhnlichen Spitze und n-1 Doppelpunkten äquivalent<sup>2</sup>).

15. Derivirt man (F), erhält man einen Werth von  $y^{(n)}$ , der im allgemeinen (f) nicht befriedigt; derselbe muss (wir bezeichnen ihn mit  $t_i^{(n)}$ ) der Gleichung  $(\psi)$  wie im letzten Art.)

(1) 
$$\psi + f_{n+1} \cdot \eta^{(n)} = 0$$

genügen (vgl. Art. 2).

Damit (F) singuläres Integral sei, d. h.  $\eta^{(n)}=y^{(n)}$ , muss also die Bedingung

(2) 
$$\psi + f_{n+1} \cdot y^{(n)} = 0$$

erfüllt sein. Es nimmt dann  $y^{(n+1)}$  die Form  $\frac{0}{0}$  an (vgl. (1) im letzten Art.), und man erhält, wie in Art. 7, eine quadratische Gleichung, welche sich, ganz so wie dort, in zwei lineäre auflöst, nämlich

(3) 
$$f_{n+2, n+2} \cdot y^{(n+1)} + \chi = 0$$

(4) 
$$f_{n+2, n+2} \cdot y^{(n+1)} + \chi + f_{n+1} = 0$$

wo  $\chi$  die Function  $f_{1,n+2} + f_{2,n+2}y' + f_{3,n+2}y'' + \dots + f_{n+1,n+2}y'^n$  bedeutet. Die erste von diesen giebt uns den Werth von  $y^{(n+1)}$ , der (F) gehört; die zweite denjenigen, der dem Systeme der  $f_{7}$ -Curven gehört. Wie in Art. 7 können wir auch hier y in eine nach den ganzen Potenzen von x aufsteigende Reihe entwickeln. Es erhält also die betreffende  $f_{7}$ -Curve einen gewöhnlichen, nicht singulären Punkt.

 Ist aber die Gleichung (2) des letzten Art. in der Weise erfüllt, dass

$$\psi = 0, \quad f_{n+1} = 0$$

haben wir Fälle, welche den in den Art. 8 und 9 behandelten analog sind.

<sup>1)</sup> Vgl. die Note, S. 653.

<sup>2)</sup> Vgl. die zweite Note, S. 659.

Wenn  $\eta^{(n)} \gtrsim y^{(n)}$  ist, also (F) kein Integral von (f), erhält man zwei verschiedene, finite  $y^{(n+1)}$ -Werthe. Es handelt sich also in dem Falle von zwei verschiedenen f-Curven, die eine Berührung der n:ten Ordnung mit einander haben.

Ist dagegen  $\eta^{(n)} = y^{(n)}$ , sollten die Gleichungen (3) und (4) des vor. Art. die beiden Werthe von  $y^{(n+1)}$  liefern. Sie werden aber in diesem Falle gleich einander, und man ersieht, ebenso wie in Art. 8, dass in diesem Falle (F) particuläres Integral sein muss.

17. Darnach wollen wir annehmen, dass mehr als zwei, es sei denn m, Werthe von  $y^{(n)}$  zusammenfallen. Wenn wir, den Bezeichnungen des Art. 11 analog, die successiven partiellen Ableitungen einer Function  $\varphi$  nach  $y^{(n)}$  kurz mit  $\varphi'$ ,  $\varphi''$ , ... bezeichnen, haben wir also die Gleichungen

(1) 
$$f' = 0, f'' = 0, f''' = 0, \dots f^{(m-1)} = 0.$$

Wir kehren zum Systeme der simultanen Differentialgleichungen (2) des Art. 14 zurück. Man kann, ebenso wie im Art. 14, leicht nachweisen, dass es, um die erste von Null verschiedene Ableitung von x zu erhalten, hinreichend ist, die partiellen Ableitungen nach  $y^{(n)}$  zu berücksichtigen. Es muss dann der Gleichungen (1) zufolge die Ableitung  $\frac{d^m x}{dy^{(n)m}}$  die erste sein, die nicht verschwindet. Man erhält also x nach ganzen Potenzen von  $y^{(n)}$  folgendermassen entwickelt:

$$x = \alpha y^{(n)^m} + \beta y^{(n)^{m+1}} + \cdots$$

Daraus ergiebt sich

$$y^{(n)}=Ax^{m}+Bx^{m}+\dots$$

und nach n-maligem Integriren

(2) 
$$y = y'_0 x + \frac{1}{2} y''_0 x^2 + \dots + \frac{1}{|n|} y_0^{(n)} x^n + a x^{n + \frac{1}{m}} + b x^{n + \frac{2}{m}} + \dots$$

Die f-Curve hat also m Äste; sie bilden eine Singularität,

ÖFVERSIGT AF K. VETENSK.-AKAD. FÖRHANDLINGAR 1887, N:o 10. 665

welche m-1 Spitzen und  $\frac{1}{2}(m-1)(mn-2)$  Doppelpunkten äqvivalent ist<sup>1</sup>).

18. Auf dass (F) in diesem Falle singuläres Integral sei, muss die Bedingung (2) des Art. 15 befriedigt sein (vgl. Art. 12). Durch Erwägungen, den des Art. 12 ähnlich, wird man finden, dass der dem f-Systeme zugehörige Werth von  $y^{(n+1)}$  in der Regel unendlich wird, dass aber x sich auch hier nach Potenzen von  $y^{(n)}$  entwickeln lässt, und zwar folgendermassen

$$x = \alpha y^{(n)^{m-1}} + \beta y^{(n)^m} + \dots$$

Man erhält also in diesem Falle

$$y^{(n)} = Ax^{\frac{1}{m-1}} + Bx^{\frac{2}{m-1}} + \dots$$

(1) 
$$y = y_0' x + \frac{1}{2} y_0'' x^2 + \dots + \frac{1}{|n|} y_0^{(n)} x^n + a x^{n + \frac{1}{m-1}} + b x^{n + \frac{2}{m-1}} + \dots$$

Die j'-Curve besitzt eine Singularität, die m-2 Spitzen und  $\frac{1}{2}(m-2)$  (mn-n-2) Doppelpunkten äquivalent ist<sup>1</sup>).

Hiervon ist wieder der besondere Fall zu unterscheiden, wo af einmal

$$f_{n+1} = 0,$$
  
 $f_1 + f_2 y' + \dots + f_n y^{(n-1)} = 0.$ 

19. Für n=1, d. h. wenn die gegebene Differentialgleichung erster Ordnung ist, erhält man die grösstentheils schon bekannten Resultate (Art. 1). Wenn nur zwei Werthe von y' zusammenfallen, erhält man aus der Gleichung (3) des Art. 14

$$y = y_0'x + ax^{3/2} + bx^2 + cx^{5/2} + \dots$$

was eine gewöhnliche Spitze repräsentirt.

Die Richtung der Tangente der F-Curve ergiebt sich aus

$$f_1 + f_2 \eta' = 0$$

(vgl. (1) Art. 15). Eine  $singul\"{a}re$   $L\ddot{o}sung$  giebt es also, wenn die Bedingung

$$\dot{f_1} + \dot{f_2}y' = 0$$

befriedigt ist2), da also (F) zur »Enveloppenspecies» gehört.

<sup>1)</sup> Vgl. die zweite Note, S. 659.

<sup>2)</sup> Vgl. Darboux (a. a. O.).

666 möller, über coincidenzsysteme der diff.-gleichungen.

Verschwinden aber  $f_1$  und  $f_2$  jede für sich, ist in der Regel die F-Curve der Ort der Berührungspunkte der f-Curven (Art. 16). Kommt noch dazu, dass der aus (F) abgeleitete Werth von y' der Gleichung (f) genügt, ist (F) particuläres Integral (Art. 16) 1).

Fallen m Werthe von y' zusammen, wenden wir uns zur Gleichung (2) des Art. 17. Dieselbe nimmt die Form

$$y = y_0' x + a x^{\frac{m+1}{m}} + b x^{\frac{m+2}{m}} + \dots$$

an. Die f-Curve hat einen (m, m+1)-Punkt<sup>2</sup>), m-1 Spitzen und  $\frac{1}{2}(m-1)$  (m-2) Doppelpunkten gleich.

Auch in diesem Falle muss, damit (F) singuläre Lösung sei,

$$f_1 + f_2 y' = 0$$

sein (Art. 18). Die Gleichung (1) in Art. 18 giebt uns dann

$$y = y'_0 x + ax^{\frac{m-1}{m}} + bx^{\frac{m+1}{m-1}} + \dots$$

und die f-Curve hat also einen (m-1, m)-Punkt<sup>2</sup>).

20. Es ist schliesslich zu merken, dass in den hier angestellten Untersuchungen natürlich solche Eventualitäten nicht direct mit einbegriffen sind, wo eine oder mehrere unter den Variabeln in (f) unendlich sind. Wünscht man dergleichen Fälle zu untersuchen, mache man irgend eine zweckmässige Veränderung der Variabeln. Wenn man z. B. in der Gleichung (1) des Art.  $10\ y$  als unabhängige Variabele betrachtet, erhält dieselbe die Form

$$\left(\frac{d^2x}{dy^2}\right)^2 + 2x\left(\frac{dx}{dy}\right)^3\frac{d^2x}{dy^2} + 6\left(\frac{dx}{dy}\right)^5 = 0,$$

woraus man findet, dass  $\frac{dx}{dy} = 0$ , d. h.  $y' = \infty$  oder x = c, zum Coincidenzsysteme mitgehört; durch die genauere Prüfung den Art. 7 und 8 gemäss findet man leicht, dass es particuläres

Integral ist.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Darboux entscheidet nicht, ob (F) in diesem Falle singuläres oder particuläres Integral ist.

<sup>2)</sup> Nach der Bezeichnungsart von Björling; die letzten Resultate stimmen mit den seinigen (a. (Art. 1) a. O., S. 9) ganz überein.

Öfversigt af Kongl. Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar 1887. N:o 10. Stockholm.

Meddelanden från Upsala kemiska laboratorium.

# 133. Bidrag till kännedomen om kolhydraten. I. Af Å. G. Ekstrand och C. J. Johanson.

[Meddeladt den 14 December 1887 genom P. T. CLEVE.]

Som bekant utvecklas hos de två- och fleråriga växterna under sensommaren och hösten reservnäringsämnen, afsedda att gifva de på våren framträdande skotten den första lätt assimilerbara näringen. Dessa ämnen utgöras i allmänhet och till större delen af kolhydrat, särskildt stärkelse. Hos en del växter förekommer i stället för vanlig stärkelse inulin eller dermed beslägtade kolhydrat, hvilka ej aflagras i fast form utan hållas lösta i cellsaften. Af dylika inulinartade kolhydrat äro redan flere undersökta, hvilka dels förekomma färdigbildade i växterna, dels utgöra omvandlingsprodukter af inulin, som i likhet med vanlig stärkelse vid inverkan af åtskilliga medel ger mot de särskilda slagen af dextrin svarande inulinderivat, enligt hvad Hönig och Schubert 1) helt nyligen funnit.

Ett nytt kolhydrat af inulingruppen upptäcktes förra året af Strasburger och Wallach<sup>2</sup>) i rotknölarne af *Iris Pseudacorus L.*, hvaraf det erhöll namnet *irisin*. Detta kolhydrat skiljer sig från inulin genom sin betydligt större löslighet i vatten samt sin större vridningsförmåga för polariseradt ljus.

Redan innan WALLACHS undersökningar blifvit oss bekanta, hade åtskilliga förhållanden låtit oss förmoda närvaron af ett nytt

<sup>1)</sup> Monatshefte der Chemie 1887. 529.

<sup>2)</sup> Annalen der Chemie 234. 364.

kolhydrat i randgräset och timotejen 1), och ehuru det vid den utförligare undersökning, som vi företogo dermed, visade sig, det kolhydraten i de nämnda växterna i mycket öfverensstämde med irisinet, förefunnos dock vissa olikheter dem emellan, hvarför vi här nedan lemna en beskrifning öfver våra försök.

## Kolhydrat ur timotej (Phleum pratense L.).

Timotejstrået är nedtill vid roten uppsväldt till en knöl, hvilken under hösten blir temligen stor och innehåller den koncentrerade lösningen af ett kolhydrat; väl utbildade knölar hafva en hvitgul färg samt äro glänsande och klara på ytan. Materialet till våra försök insamlades i Oktober månad. Kolhydratet framstäldes derur på följande sätt: knölarne rensades, sönderskuros och refvos med glaspulver, för att bättre sönderslita membranerna, och det erhållna moset öfvergöts med vatten och fick stå dermed ett par dagar, hvarefter det pressades mellan ostärkt linne. Till den utpressade lösningen sattes basiskt blyacetat (blyättika), för att aflägsna ägghvitehaltiga och slemmiga inblandningar, så länge en fällning bildades, och i filtratet derifrån utfäldes blyet med vätesvafla. Sedan filtratet från svafvelbly genom en ström af koldioxid blifvit befriadt från vätesvafla och ånyo filtreradt, ifall det grumlats af svafvel, tillsattes alkohol, som vid tillräcklig mängd framkallade en fin hvit fällning, och, så länge alkohol förorsakade någon grumling i vätskan, tillsattes mera deraf.

De nämnda operationerna utfördes alla vid vanlig temperatur, och hvarje uppvärmning undveks med afsigt, enär lösningen äfven efter tillsats af blyättika var svagt sur och man derför kunde befära, att vid uppvärmning kolhydratet delvis skulle öfvergå till socker, hvilket som bekant inträffar, om stärkelse eller inulin upphettas med utspädda syror.

J början af förliden sommar hade nemligen en af oss (Johanson) vid anatomisk undersökning af några hösten 1886 insamlade, i sprit förvarade, rhizomer af Baldingera arandinacea \( \beta \) picta L och ett par andra gräs iakttagit talrika sfärokristaller, hvilka i flera afseenden afveko från dem, som bildas af inulin.

ÖFVERSIGT AF K. VETENSK.-AKAD. FÖRHANDLINGAR 1887, N:o 10. 669

Den erhållna fällningen tvättades med alkohol och pressades, hvarefter den bildade ett hvitt pulver, som närmast liknade fin stärkelse.

För analys torkades pulvret vid 100°.

0,2608 gr. förbrända med syrgas i platinaskepp gafvo 0,4148  $\mathrm{CO_2}=0,1132$  C och 0,1526 H $_2\mathrm{O}=0,0169$  H.

Funnet. Ber. f. 
$$6C_8H_{10}O_5 + H_2O$$
.

C 43,40 43,63
H 6,47 6,28.

Kolhydratet gaf vid förbränning en obetydlig återstod, som stannade qvar i skeppet, hvilket dock för resultatet af analysen var utan inflytande.

Af analysen framgår, att kolhydratet i timotejknölarne, efter torkning vid 100°, har samma sammansättning, som KILIANI¹) och WALLACH²) funnit resp. för inulin och irisin, torkade vid 100°.

. Askhalten bestämdes genom glödgning, och dervid gåfvo $\bf 1,2312$ gr. 0,0072 aska, motsvarande 0,58 %.

Egentliga vigten på det vid  $100^{\circ}$  torkade kolhydratet bestämdes i alkohol och var vid  $14^{\circ}$  1,480.

Kolhydratet var ej märkbart lösligt i alkohol och eter, i kali- och natronlut löstes det lättare än i vatten, dess vatten- lösning gaf vid tillsats af barythydrat en hvit ostlik fällning, som löstes i öfverskott af kolhydratet. För att se, om dess löslighet i vatten var mindre än irisinets, framstäldes detta senare ur rotknölarne till *Iris Pseudacorus* såsom WALLACH (l. c.) föreskrifvit. Af inulin, irisin och det nya ämnet bereddes nu lösningar på alldeles samma sätt, i det att noggrant afvägda mängder af de vid 100° torkade ämnena öfvergötos med 20 gånger deras vigt destilleradt vatten och fingo stå dermed i 2 dygn vid rumstemperatur, hvarunder blandningarna då och då omskakades; derefter filtrerades lösningarne, och afvägda mängder deraf afdunstades till torrhet, och återstoden torkades vid 100°; de värden, som sålunda erhöllos, böra åtminstone vara jemförbara.

<sup>1)</sup> Annalen der Chemie 205. 145.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) » » 234. 364,

Kolhydratet ur timotej: 9,9780 gr. af lösningen gåfvo en återstod af 0,3260 gr., eller 100 delar lösning innehöllo 3,26 delar kolhydrat.

Inulin: 9,4452 gr. af lösningen gåfvo 0,0906 gr. återstod, eller 100 delar af lösningen innehöllo 0,96 delar inulin.

Irisin: 9,3014 gr. af lösningen gåfvo 0,3061 gr. återstod, eller 100 delar lösning höllo 3,29 delar irisin.

Lösligheten i vatten af 16 à 17° C. är alltså densamma som för irisin, men vid högre temperatur visar sig en tydlig skilnad, i det att irisin lätt och fullständigt löses till en klar vätska redan, då vattnet blifvit ljumt, omkring 40°, hvaremot, om samma mängder af det nya ämnet och vatten upphettas, det fordras stark och länge fortsatt upphettning på vattenbad, för att få en klar lösning, ja, för att få en klar femprocentig lösning, måste blandningen upphettas nästan till kokning,

I sammanhang härmed förtjenar anmärkas, att vid våra försök 100 gr. inulinlösning af 16 à 17° visade sig hålla 0,96 gr. inulin, hvaremot enligt Prantl 1) 100 k. c. lösning vid 30° hålla blott 0,27 gr.

Af koncentrerad klorvätesyra löses det nya ämnet lätt redan vid vanlig temperatur, och denna lösning svärtas vid upphettning samt ger derefter vid utspädning med vatten en svart flockig fällning, hvilket äfven är förhållandet med irisin.

Af jod färgas det nya ämnet icke.

Vid upphettning i kapillärrör förblir det vid 100° torkade ämnet oförändradt ända till 215°, då det pöser upp och smälter. Inulin smälter som bekant vid 160°, och irisin börjar smälta redan något under 160°, ehuru det först vid 207—208° svärtas och sönderdelas.

För att undersöka kolhydratets förhållande till polariseradt ljus, bereddes femprocentiga lösningar såväl af det nya ämnet som af inulin och irisin, allesammans torkade vid 100°. För försöken användes en s. k. polaristrobometer af WILDS konstruktion, och vätskepelarens längd var vid alla försöken densamma

<sup>1)</sup> Beilsteins Handbuch der organischen Chemie. 2 aufl. 874.

ÖFVERSIGT AF K. VETENSK.-AKAD. FÖRHANDLINGAR 1887, N:0 10. 671

nemligen 3 dm., temperaturen 15 à 17°. Såsom ljuskälla användes natriumljus, och  $[\alpha]_{D}$  eller vridningsförmågan beräknas ur formeln  $[\alpha]_{D}=\frac{100~\alpha}{l\cdot p\cdot d}$ , der  $\alpha$  är den direkt aflästa vridningsvinkeln, l= vätskepelarens längd i decimeter, således här = 3, p= procenthalten af aktiv substans, här = 5, d= lösningens egentliga vigt.

Kolhydratet ur timotej: medeltal af två afläsningar  $a=-7^\circ$  22', eg. v. 1,019.

 $[a]_D = -48,12^{\circ}.$ 

Inulin: medeltal af två afläsningar  $\alpha = 5^{\circ} 17'$ , eg. v. 1,019.

 $[\sigma]_{D} = -34,53^{\circ}.$ 

*Irisin:* medeltal af fyra afläsningar  $\alpha = --8^{\circ}$ , eg. v. (enl. WALLACH) 1,0185.

$$[a]_D = -52,35^{\circ}.$$

De bästa bestämningar af vridningsförmågan hos inulin hafva gifvit värden, som ligga mellan  $[\alpha]_D=-34^\circ$  6′ och — 37° 9′¹), och för irisins vridningsförmåga har Wallach funnit tal, som ligga omkring  $[\alpha]_D=-51^\circ$ , nemligen —  $51,54^\circ$ , —  $51,15^\circ$ , —  $51,55^\circ$ , —  $49,90^\circ$ .

I afseende på vridningsförmåga står kolhydratet således temligen nära irisin och är som detta venstervridande. FEHLINGS lösning reduceras ej af kolhydratet ens efter längre tids kokning, ammoniakalisk silfverlösning deremot svärtas vid upphettning dermed.

Utspädda syror öfverföra vid uppvärmning kolhydratet till lävulos eller fruktsocker. Försockringsförsöket utfördes så, att en femprocentig lösning försattes med något utspädd svafvelsyra och under 5 timmar upphettades på vattenbad. Lösningen var då något brunfärgad och luktade tydligt karamel; för syrans aflägsnande tillsattes bariumkarbonat, och det fullkomligt neutrala filtratet pröfvades i WILDS apparat på sin optiska vridningsförmåga.

 $\alpha$  (medeltal af fyra afläsningar) = — 8°, l=3 dm. eg. v. 1,014, temperaturen 12° à 13°.

<sup>1)</sup> Annalen der Chemie 205. 145.

För att' finna p= procenthalten, bestämdes invertsockret med FEHLINGS lösning, och medeltalet af två försök blef 3,1 gr. på 100 kc.; härur beräknas  $[\alpha]_D=-84.83^\circ$ .

KILIANI (l. c.) erhöll vid fullständig invertering af inulin sockerlösningar, för hvilka [α]<sub>D</sub> vexlade mellan — 92,49° och — 93,72°. Vid vårt försök hade försockringen derför varit i det närmaste fullständig, och produkten deraf var lävulos. Till yttermera visso gaf lösningen vid uppvärmning med natriumacetat och klorvätesyrad fenylhydrazin en riklig fällning af små gula nålar, hvilken reaktion är karakteristisk för glukoser och först iakttagits af E. FISCHER¹). Föreningen, som blifvit kallad fenylglukosazon, är emellertid alldeles lika för dextros och lävulos och kan derför ej tjena att skilja dessa från hvarandra; för att upptäcka, om man har en blandning af båda eller blott en af dem, måste man derför begagna sig af ett polarimetriskt försök.

Den mikroskopiska undersökningen af innehållet i timotejknölarne har gifvit följande resultat. Enär kolhydratets lösning är mycket koncenterad, utfaller det, om friska delar någon tid få ligga i sprit, såsom oregelbunda, homogena eller ock af större eller mindre porer genomdragna klumpar, som gerna ligga tätt intill cellväggarne och ofta fylla nästan hela cellen. Sfärokristaller äro svåra att erhålla, men bildas dock isynnerhet i de delar, som innehålla en mindre koncentrerad lösning af ämnet. De äro starkt ljusbrytande och visa sig, särskildt efter att en stund hafva legat i vatten, försedda med mycket fina, mörka, radiära strimmor. En dylik teckning af svaga radiärt utstrålande strimmor kan äfven iaktagas på de oregelbundna klumparne, sedan dessa några timmar legat i vatten. Såsom ett bevis på sfärokristallernas svårlöslighet må anföras, att de höllo sig i ett urglas med vatten ett helt dvgn, utan att försvinna. Betraktade i ett polarisationsmikroskop visa de sig vara starkt dubbelbrytande, en egenskap, som äfven tillkommer de oregelbundna klumparne, sedan de någon tid förvarats i sprit.

<sup>1)</sup> Berichte der deutschen Chem. Gesellschaft XVII. 579.

Häraf framgår nu att kolhydratet i timotejknölarne i likhet med inulinet bildar dubbelbrytande sfärokristaller, men deremot i de flesta af sina kemiska och fysikaliska egenskaper närmare ansluter sig till irisinet. Det skiljer sig likväl derifrån genom en något mindre vridningsförmåga, sin höga smältpunkt samt en betydligt mindre löslighet i varmt vatten; dessutom har det ej lyckats Wallach att erhålla dubbelbrytande sfärokristaller af irisin.

Af omkring 365 gr. råa timotejknölar erhöllos öfver 36,5 gr. lufttorkadt kolhydrat, hvadan timotejknölarne i Oktober innehålla öfver 10 % af sin vigt af kolhydratet; enligt König¹) håller potatis i allmänhet omkring 20 % stärkelse, men stärkelehalten kan dock vara betydligt mindre, till och med under 12 %; man kan derför ställa timotejknölarne såsom stärkelseförande organ vid sidan af sämre potatis, hvarvid dock är att märka, att i timotejknölarne stärkelsen förekommer i löst form.

# Kolhydrat ur randgräset (Baldingera arundinacea (L.) var. pieta L.).

Rhizomerna till randgräset rensades och behandlades på alldeles samma sätt som timotejknölarne, och dervid erhölls en svagt rosenfärgad lösning, hvars färg syntes härröra från något färgämne i sjelfva rotstockarne, enär dessa äro svagt röda. Den från vätesvafla befriade lösningen försattes med alkohol i tillräcklig mängd, hvarvid ett fint hvitt pulver utföll, som tvättades med alkohol. Då det vid 100° torkade pulvret öfvergöts med kallt vatten, löste sig en del deraf temligen lätt, under det att återstoden syntes vara ganska svårlöst. Hela qvantiteten behandlades derför med kallt vatten, men den lösning, som dervid erhölls, var dock för mycket klisterartad och segflytande, för att kunna filtreras på vanligt sätt och blef derför centrifugerad, hvarvid den olösta delen sjönk till botten som en hård kaka, hvaremot den öfverstående lösningen fortfarande opaliserade starkt,

<sup>1)</sup> Die menschlichen Nahrungs- und Genussmittel 1880. 340.

ungefär som tunnt stärkelseklister. Hvar del för sig, lösningen och det olösta, behandlades nu med alkohol, hvarigenom kolhydraten afskildes.

Den lösligare föreningen, som utgjorde större delen, torkades vid  $100^{\circ}$  och undersöktes särskildt.

0,2136 gr. af denna förening gåfvo 0,3416  $\rm CO_2=0$ ,0932 C och 0,1240  $\rm H_2O=0$ ,0138 H.

Funnet. Ber. f. 
$$6C_6H_{10}O_5 + H_2O$$
. C  $43,63$   $43,63$   $63$   $6,28$ .

Alltså hade äfven detta kolhydrat samma sammansättning som inulin och irisin. Askhalten var 0,19 %, ty 1,0494 gr. gåfvo vid glödgning 0,0020 återstod.

Egentliga vigten på det vid 100° torkade ämnet bestämdes i alkohol och var 1,515.

Kolhydratets löslighet i vatten af vanlig rumstemperatur bestämdes på samma sätt som förut (sid. 669) blifvit angifvet; 8,7818 gr. af kolhydratets lösning gåfvo 0,2662 gr. vid 100° torkad återstod, eller 100 delar lösning höllo 2,96 delar kolhydrat.

Vid uppvärmning med vatten förhöll sig ämnet på samma sätt som det ur timotejknölarne erhållna.

Till alkohol, eter, kali- och natronlut, barythydrat, klorvätesyra och jod förhåller sig ämnet likaledes på alldeles samma sätt.

Vid upphettning i kapillärrör förblef kolhydratet oförändradt till 205°, då det smälte under pösning. Smältpunkten var således något lägre än för det ur timotejknölarne framstälda. Den optiska vridningsförmågan bestämdes på det sid. 670—671 angifna sättet.

 $\alpha$  (medeltal af två afläsningar) = — 7° 29′, l=3 dm., p=5, d=1,019, temperaturen 15° à 17°,  $\lceil\alpha\rceil_D=$  — 48,91°.

Till Fehlings lösning och ammoniakalisk silfverlösning förhåller sig ämnet på samma sätt som det ur timotej, likaså vid uppvärmning med utspädda syror, hvarvid det ger lävulos. Ett försockringsförsök utfördes på samma sätt som förut, och efter

ÖFVERSIGT AF K. VETENSK.-AKAD. FÖRHANDLINGAR 1887, N:o 10. 675

5 timmars upphettning på vattenbad luktade lösningen äfven här, ehuru svagare, af karamel.

Det neutrala filtratet undersöktes i WILDS apparat:

 $\alpha$  (medeltal af fyra afläsningar) = — 8°, l = 3 dm., d = 1,014, temperaturen 12° à 13°;

sockerhalten = p bestämdes med Fehlings lösning i två försök till 3,36 gr. pr 100 ke., alltså

$$[\alpha]_D = -82,53^{\circ}.$$

Vid uppvärmning med natriumacetat och klorvätesyrad fenylhydrazin gaf sockerlösningen snart en riklig fällning af fenylglukosazon.

Hvad åter den svårlöstare delen af randgräsets kolhydrat beträffar, löstes den i varmt vatten till en starkt opaliserande vätska, för hvars undersökning i WILDS apparat förfors på samma sätt som förut, blott att vätskepelarens längd här måste inskränkas till 2 dm., enär synfältet vid en längd af 3 dm. blef alltför dunkelt.

 $\alpha$  (medeltal af sju afläsningar) = — 5° 1′, l = 2 dm., d = 1,019, temperaturen 12° à 13°.

$$[\alpha]_D = -49,27^{\circ}.$$

Dess löslighet i vatten af vanlig temperatur bestämdes alldeles som förut.

 $9,\!3266\,$  gr. af lösningen gåfvo $0,\!1676\,$  gr. vid  $100^\circ$  torkad återstod eller  $1,\!79\,$  gr. på  $100\,$  gr. lösning.

Vid uppvärmning med vatten förhöll det sig på samma sätt som det lättlösta.

Vid upphettning i kapillärrör smälte kolhydratet omkring 208° under pösning.

Det synes häraf, att skilnaden mellan den lättlösta och svårlösta delen af randgräsets kolhydrat är ganska ringa, men det bör tillika anmärkas, att vid våra försök särskiljandet af de båda ämnena ingalunda kunnat vara fullständig. Lämpligaste sättet derför torde vara fraktionerad fällning med alkohol, hvartill vårt materiel dock ej räckte, enär en sådan utfällning, för att medföra åsyftadt resultat, måste upprepas flere gånger. Emellertid hafva våra försök dock gifvit vid handen, att i rand-

gräset två i kemiskt och optiskt afseende temligen lika kolhydrat förekomma, af hvilka det ena synes vara ungefär hälften så lösligt i kallt vatten som det andra.

Vid mikroskopisk undersökning af rhizomer, som någon tid legat i sprit visade sig kolhydratet vara utfäldt på samma sätt som hos timotejknölarne, men här voro dock sfärokristallerna vida talrikare och visade de mörka radiära strimmorna ganska tydligt isynnerhet efter tillsats af vatten. I ett polarisationsmikroskop visa de äfvenledes ett skarpt framträdande hvitt kors i apparatens mörka fält och äro sålunda tydligt dubbelbrytande.

Af ofvanstående skildring framgår nu, att kolhydraten i timotejknölarne och randgräsets rhizomer hvarken i kemiskt eller optiskt afseende förete en mera märkbar skilnad, och vi föreslå derför att kalla båda för flein, efter den växt (Phleum pratense), hos hvilken ämnet förekommer i största mängd aflagradt i särskildt utbildade uppsvällningar af strået. Vi framhålla dock, att fleinet står irisinet ganska nära, samt att något olika modifikationer deraf förekomma hos timotejen och randgräset.

Utbytet af flein ur randgräsets rhizomer var omkring 5 % af deras vigt, enär 593 gr. råmateriel lemnade omkring 26 gr. lufttorkadt flein.

## Kolhydrat ur Dracaena (Cordyline) rubra Hort.

Rotknölarne till denna växt, som voro mycket stora och temligen lösa, refvos på ett vanligt rifjern, och moset öfvergöts med 30-procentig sprit, så att det blef väl genomfuktadt; ett för stort öfverskott af lösningsmedlet bör härvid undvikas, emedan det i rotknölarne innehållna kolhydratet är mycket lättlöst både i vatten och sprit, och det derför är svårt att med alkohol afskilja det ur en utspädd lösning. Efter 24 timmar pressades massan, och det sura filtratet försattes med blyättika till fullständig neutralisation, hvarvid en mycket voluminös fällning uppstod. I den derifrån kolerade vätskan utfäldes blyet med vätesvafla, och i filtratet från svafvelbly aflägsnades vätesvaflan

genom en ström koldioxid, hvarefter nästan absolut alkohol tillsattes. Dervid afskildes en seg klibbig massa, som vid behandling med alkohol blef hårdare och derför ånyo löstes i minsta möjliga mängd 46-procentig sprit, hvilken lösning sedan i små portioner ingöts i en större mängd alkohol. Äfven nu var fällningen till en början seg, men blef så småningom genom alkoholens fortsatta inverkan hård och kornig, hvilket påskyndades genom dess söndertryckande med en glasstaf.

Vid torkning pöste massan starkt, men lät sedan rifva sig till ett fint pulver, som var hvitt och stärkelselikt. Före torkningen var ämnet särdeles deliqvescent och sönderflöt i luften till en sirap, hvaremot det torkade pulvret var vida mindre hygroskopiskt.

0,2250 gr. af det vid  $100^\circ$  torkade ämnet gåfvo 0,3616  $CO_2=0,0986$  C och 0,1348  $H_2O=0,0149$  H.

Föreningen hade alltså samma sammansättning som inulin. Askhalten var 0,85 % af det vid 100° torkade ämnet, ty 1,0309 gr. gåfvo vid glödgning 0,0088 återstod.

Emedan ämnets utseende och egenskaper mycket erinrade om det af MÜLLER¹) och REIDEMEISTER²) undersökta triticinet, framstälde vi för jemförelses skull äfven detta kolhydrat ur rhizomerna till qvickroten (Triticum repens L.) och förforo dervid på samma sätt, som ofvan angifvits för Dracaena, ehuru med den skilnaden, att den hackade och rifna qvickroten utdrogs med vatten i stället för med sprit. Det erhållna triticinet liknade fullkomligt det ur Dracaenaroten framstälda kolhydratet, men var till färgen ej så rent hvitt.

 $0,\!1995\,$  gr. af det vid  $100^\circ$ torkade triticinet gåfvo $0,\!3166\,$   $\rm CO_2=0,\!0864\,$  C och  $0,\!1188\,$   $\rm H_2O=0,\!0132\,$  H.

<sup>1)</sup> Jahresbericht der Chemie 1873. 832.

<sup>2)</sup> Jahresbericht der Chemie 1880. 1059 och Beilsteins Handbuch der organischen Chemie 2 Aufl. 883.

	Funnet.	Ber. f. $6C_6H_{10}O_5 + H_2O$ .
$\mathbf{C}$	43,30	43,63
$\mathbf{H}$	6,61	6,28.

Triticinets sammansättning uppgifves visserligen af de nämnde forskarne vara  $C_{12}H_{22}O_{11}$ , men enligt analysen synes inulinets formel med större rätt tillkomma detsamma.

Med barytvatten gåfvo båda kolhydratens lösningar hvita tjocka fällninger, som löstes i öfverskott af kolhydraten.

Intetdera färgas af jod. Vid upphettning med koncentrerad klorvätesyra gåfvo båda mörkbruna lösningar, som vid tillsats af vatten afskilde en svart fällning.

Då det vid 100 torkade ämnet ur Dracaenaroten upphettades i kapillärrör, började det smälta redan vid 120°, men sönderdelades under brunfärgning och stark pösning först öfver 200°.

Triticinet, behandladt på samma sätt, började smälta omkring  $160^{\circ}$ .

FEHLINGS lösning reduceras ej af någotdera ens efter en längre stunds kokning, men ammoniakalisk silfverlösning reduceras vid kokning af båda.

Vridningsförmågan bestämdes sasom vid de föregående kolhydraten.

Triticin:  $\alpha$  (medeltal af tre afläsningar) =  $-6^{\circ}$  16′, l=3 dm.,  $p=5,\ d=1,$ 016, temperaturen 15° à 17°.

$$[\alpha]_D = -41.07^{\circ}.$$

Kolhydrat ur Dracaena:  $\alpha$  (medeltal af fem afläsningar) =  $-5^{\circ}$  35′, l=3 dm., p=5, d=1,016, temperaturen 12° à 13°.  $[\alpha]_D=-36,61^{\circ}$ .

Det funna värdet för triticin öfverensstämmer temligen med det af Reidemeister (enligt Beilsteins handbok) uppgifna — 43,6°; båda äro således venstervridande, ehuru det nya kolhydratet har en märkbart mindre vridningsförmåga.

Af utspädda syror förvandlas det nya kolhydratet vid uppvärmning lätt till lävulos, deremot bildas icke någon märkbar mängd socker ens efter  $^1\!/_2$  timmes kokning med rent vatten; och det visade sig, att triticin förhöll sig på samma sätt.

Ett försockringsförsök med det nya ämnet utfördes på samma sätt som förut (sid. 671), och den erhållna neutrala sockerlösningen undersöktes i WILDS apparat:

 $\alpha$  (medeltal af fyra afläsningar) = — 7° 31′, l=3 dm., d=1.013 .

Sockerhalten bestämdes med Fehlings lösning till  $2,98~\mathrm{gr}$ . i  $100~\mathrm{kc}$ ., hvaraf

$$[\alpha]_D = -82,78^{\circ}.$$

Vid sockerlösningens uppvärmning med natriumacetat och klorvätesyrad fenylhydrazin erhölls äfven här en riklig fällning af fenylglukosazon.

Utbytet såväl af triticin ur qvickroten som af det nya ämnet ur Dracaena-roten var mycket stort.

Af ofvanstående beskrifning framgår, att i qvickroten och Dracaena-roten två mycket närslägtade kolhydrat förekomma, hvilka dock på grund af sin olika vridningsförmåga ej synas vara alldeles identiska. Genom sina egenskaper höra de utan tvifvel till inulingruppens kolhydrat och synas äfven hos växterna spela rollen af reservnäringsämnen, d. v. s. utöfva samma funktioner som stärkelse och inulin. Det torde derför vara mindre lämpligt, att, såsom skett i Beilsteins handbok, hänföra triticinet till gummiarterna.

Vid våra fortsatta undersökningar hafva vi i rhizomerna till *Trisetum alpestre* funnit ett kolhydrat, som är betydligt lösligare i kallt vatten än det här ofvan såsom *flein* betecknade, och för hvilket vi på grund af dess förekomst i en mängd gräsarter föreslå namnet *graminin*. Vi torde snart blifva i tillfälle att lemna en något utförligare redogörelse för detsamma.

### Skänker till Vetenskaps-Akademiens Bibliothek.

(Forts. fr. sid. 646.)

Chicago, U. S. Astronomical society.

Annual reports... together with the report of the director of the Dearborn observatory for 1885--1886. 8:o.

Cincinnati, U. S. Society of natural sciences. Journal. Vol. 9: N:o 4; 10: 1-3. 1887. 8:o.

Cordoba. Observatorio nacional Argentino.

Resultados. Vol. 6(1875); 9(1876). 1887. 4:o.

Delft. École polytechnique.

Annales. T. 3(1887): L. 1-3. 4:0.

Dresden. K. Mathematisch-physischer Salon.

Drechsler, A., Der Witterungslauf zu Dresden 1879-1885. 1887. 4:o.

K. Statistisches Bureau.

Zeitschrift. Jahrg. 32 (1886): H. 1-4 & Suppl. 4:o. Kalender und statistisches Jahrbuch. 1888. 8:o.

Edinburgh. Botanical society.

SADLER, J., Report on temperatures during the winter of 1878/79 at the Botanical garden, Edinburgh. 1880. 8:o.

Erfurt. K. Akademie gemeinnütziger Wissenschaften.

Jahrbücher. (2) H. 15. 1887. 8:o.

Glasgow. Philosophical society.

Proceedings. Vol. 18(1886/87). 8:o.

Graz. Naturwissenschaftlicher Verein für Steiermark.

Mittheilungen. H. 23 (1886). 8:o.

Haag. K. Nederländska regeringen.

Flora Batava. Afl. 277—278. 1887. 4:o.

- Nederlandsch botanisch Vereeniging.

Nederlandsch kruidkundig Archief. (2) D. 5: St. 1. 1887. 8:0.

Haarlem. Hollandsche Maatschappij der Wetenschappen.

Natuurkundige Verhandelingen. (3) D. 5: St. 1. 1887. 4:o. Archives Neerlandaises des sciences exactes et naturelles. T. 22: L-

1-3. 1887. 8:0.

— Teyler's tweede Genootschap.

Archives du Musée Teyler. (2) Vol. 3: P. 1. 4:0.

Catalogue de la bibliothèque. Livr. 5—6. 1886. 4:0.

Hamburg. Naturhistorisches Museum.

Bericht für 1886. 8:o.

- Naturwissenschaftlicher Verein.

Abhandlungen. Bd. 10: Festschrift zur Feier des fünfzigjährigen Bestehens des Vereins. 1887. 4:o.

Heidelberg. K. Universität.

Akademiskt tryck. 1886/87. 31 häften. 4:0 & 8:0.

(Forts. å sid. 690).

Öfversigt af Kongl. Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar 1887. N:o 10. Stockholm.

Om ändringen af metallers elasticitetskoefficient i följd af den galvaniska strömmen.

### Af C. A. Mebius.

[Meddeladt den 14 December 1887 genom E. EDLUND.]

1. Wertheim har vid sina undersökningar öfver metallers elasticitet bland annat kommit till det resultatet<sup>1</sup>), att då en galvanisk ström genomlöper en metalltråd, dennes elasticitetskoefficient har ett mindre värde än vanligt, och detta oberoende af den genom strömmen föranledda temperaturförhöjningen hos fråden. Till detta resultat kom han, i det han bestämde elasticitetskoefficienten hos trådar, dels då de genomflötos af en galvanisk ström, dels då ingen ström genomgick dem, genom två olika metoder, dels sträckningsförsök dels med tillhjelp af longitudinaltonen.

Vid sträckningsförsöken bestämde han afståndet mellan två märken på tråden vid två olika belastningar, dels med dels utan ström. Deraf kunde han beräkna afståndet mellan märkena i de båda tillfällena, för det fall att tråden icke var belastad. Med kännedom om dessa båda längder och trådens utvidgningskoefficient beräknade han trådens temperaturförhöjning i följd af strömmen och sedermera med tillhjelp af elasticitetskoefficientens temperaturkoefficient, huru stor elasticitetskoefficienten utan ström borde vara vid den temperatur, som tråden antagit under strömmens inverkan. Denna beräknade elasticitetskoefficient var i allmänhet större än den, som experimentelt bestämdes, då strömmen gick igenom tråden. Det sätt, Wertheim använde för att bestämma trådens temperatur, kan

<sup>1)</sup> Annales de chimie et de physique III, T. 12, p. 610 (1844).

emellertid ej göra ansprak pa någon synnerligt stor grad af noggrannhet, och då man dessutom tager i betraktande, att de vid beräkningen använda temperaturkoefficienterna för utvidgning och elasticitetskoefficient icke voro bestämda för just de vid undersökningen begagnade tradarne, måste man anse hans resultat såsom mindre tillförlitliga. Detta framgår äfven af de meddelade siffrorna, enligt hvilka elasticitetskoefficienten än ökas, än minskas genom strömmens inverkan. Såsom ett exempel må återgifvas hans försök med en platinatråd af 0,329 qv.m.m. genomskärningsarea, hvilket exempel är valdt med hänsyn dertill, att de största förekommande förändringarne der visa sig. Aq anger dervid, huru många procent af sitt värde elasticitetskoefficienten utan ström minskas, då en ström af den i första kolumnen angifna styrkan genomlöper tråden vid samma temperatur.

trömstyrka	. (	$\Delta q$
	1	
9,60		18,43
6,97	ì	15,96
5,69	Ì	3,39
5,00	,	3,15
3,96	1	4,35

Vid den andra metoden försatte han tradarne i longitudinalsvängningar och fann dervid, att tonen var lägre, då en ström fick passera. Tonen höjdes emellertid ögonblickligen, då strömmen afbröts, och han sluter deraf, att förändringen i tonhöjden ej förorsakades af trådens uppvärmning, emedan i så fall tonen blott så småningom borde stiga. Han anser för öfrigt, att temperaturförhöjningen i följd af strömmen i de tre undersökta tradarne var omärkbar, ett antagande, som dock torde vara mer än tvifvelaktigt, i betraktande af att deras diametrar blott voro 0,59 m.m. (koppar), 0,31 m.m. (stål) och 0,14 m.m (stål).

Sedermera har frågan behandlats af H. STREINTZ<sup>1</sup>). Han öfverdrog de trådar, som undersöktes, med ett tunnt lager

<sup>1)</sup> Wien. Ber. [2] 67, p. 323, 1873; Pogg. Ann. Bd. 150, p. 368, 1873.

af stearin och upphettade dem ena gången med en galvanisk ström, andra gången med en yttre värmekälla, till dess att stearinöfverdraget smälte. Derpå försatte han dem i torsionssvängningar och bestämde svängningstiden. Han kunde sålunda jemföra elasticiteten hos samma tråd vid samma temperatur ena gången med ström, andra gången utan ström. Felkällorna äro vid denna metod betydligt mindre än vid Wertheims, om också experimentets anställande icke är utan sina svårigheter. Streintz drager af sina försök den slutsatsen, att någon särskild förändring af elasticitetskoefficienten i följd af den galvaniska strömmen ej är antaglig. Ur hans siffror kan man beräkna, att vid de sex af honom undersökta trådarne elasticitetskoefficienten minskats i följd af strömmen med — 0,116, + 0,174, 0, + 0,088, + 0,039, — 0,198 procent af hela sitt värde. Dessa differenser äro betydligt mindre än vid Wertheims försök.

3. I betraktande af den teoretiska betydelse, som en egenskap hos den galvaniska strömmen att ändra ledarnes elasticitet, om ock helt obetydligt, skulle hafva, har jag emellertid ansett det icke sakna intresse att genom en ny undersökningsmetod åter upptaga frågan. Vid de i det följande anförda försöken har jag begagnat mig af böjningsmetoden. Dels torde i allmänhet denna metod gifva de noggrannaste värdena på elasticitetskoefficienten, dels torde han särskildt i detta fall, då det ej är fråga om en absolut bestämning af elasticitetskoefficienten, utan endast om, huruvida denne förändras i följd af den galvaniska strömmen eller icke, erbjuda ett par fördelar, genom hvilka han blir de förut använda metoderna betydligt öfverlägsen. Först och främst kan man genom lämpliga anordningar iakttaga nästan huru små förändringar i nedböjningen som helst; vidare kunna dessa förändringar observeras ögonblickligen, då strömmen slutes, och slutligen kan man gifva undersökningsmaterialet så stora dimensioner, att temperaturförhöjningen i följd af strömmen blir fullkomligt omärkbar, isynnerhet vid kort strömslutning. Temperaturförhöjningen i följd af strömmen är nämligen ett för frågan helt och hållet främmande fenomen, som endast verkar perturberande.

4. De experimentela anordningarne voro följande. Stänger eller tjocka trådar understöddes vid båda ändarne och belastades på midten. Medelst ett med okularmikrometer försedt mikroskop fixerades ett märke på stångens midt; derpå slöts en ström genom stången, och man kunde således ytterst skarpt iakttaga, huruvida märket förflyttades. Mikroskopets förstoring var sådan, att vid olika tillfallen en mikrometerskaldel motsvarande  $^{1/}_{220}$ ,  $^{1/}_{250}$  eller  $^{1/}_{300}$  af en millimeter. Okularmikrometern innehöll 50 skaldelar, och delstrecken syntes på så stort afstånd från hvarandra, att man utan svårighet kunde uppskatta tiondelen af en skaldel. Man kunde följaktligen iakttaga en förflyttning af  $^{1/}_{2200}$  m.m. à  $^{1/}_{3000}$  m.m.

Framför och mellan fönstren i arbetsrummet voro tjocka stenskifvor fastmurade vid stenväggen.  $\mathring{A}$  dessa placerades tvenne kubiska trälådor, med 1 tums tjockt gods, med bottnarne vända mot hvarandra. Vid sjelfva bottnarne fastskrufvades ofvanpå lådorna tvenne stålprismor. Med tillhjelp af en parallelipipedisk tjock trästång, som lades ofvanpå eggarne, kunde man lätt ställa dessa parallela med hvarandra, och genom små kilar under lådorna kunde man åstadkomma, dels att eggarne voro horizontela, dels att de lågo i samma horizontalplan. Detta kontrollerades med ett vattenpass. Lådorna belastades inuti med tunga vigter, så att de stodo särdeles stadigt. Sedan den stång, som skulle undersökas, placerats på eggarne, hängdes öfver densamma, midt emellan eggarne, en bygel af stål. Denne hade formen af tre sidor i en qvadrat, och då den hängde på stången, var en af diagonalerna vertikal. De bada öfre sidorna af bygeln voro invändigt utfilade till eggar med mycket trubbig vinkel, så att de utan att skära in i stången tilläto ett noggrannt fixerande af angreppspunkterna. På bygelns undre sida upphängdes medelst silkessnören en plan vågskål, å hvilken den egentliga belastningen placerades. Under vågskålen stod ett stativ, försedt med en kuggstång och skruf, hvarigenom en liten skifva kunde höjas upp och ned. Pa denna skifva hvilade vagskålen före försöket, och genom att sänka skifvan medelst skrufven, till dess att vågskålen

hängde fritt, kunde belastningen anbringas å stången utan skakning eller stöt. Vid bygeln var en i 0,2 m.m. indelad glasskala fastskrufvad i vertikal ställning, och dess delstreck utgjorde de märken, å hvilka mikroskopet inriktades. Vid förstoringen 220, hvilken oftast användes, motsvarade en skaldel å glasskalan (0,2 m.m.) 44 mikrometer-skaldelar; följaktligen föll alltid ett af glasskalans delstreck på mikrometerskalan. De mindre tjocka trådarne förmådde ej uppbära stålbygeln med tillbehör, utan vågskälen hängdes derföre direkte på en silkestråd öfver tråden, och mikroskopet inriktades på de små från silkestråden utstående filamenten.

Vid hvardera af stångens ändar fastlöddes en tjock koppartråd, i allmänhet af formen []; dessa koppartrådar doppade ned uti höga qvicksilfverkoppar, till hvilka strömmen från 3 eller 4 Bunsens element leddes. Strömmen passerade dessutom genom en ampère-mètre och en gyrotrop, så att man hastigt kunde öppna och sluta strömmen, under det ögat hölls vid mikroskopet.

5. Vore det nu så, att elasticitetskoefficienten ändrade sig i följd af den galvaniska strömmen, hade man skäl att vänta sig en plötslig ändring i nedböjningens storlek i det ögonblick, då strömmen slutes eller afbrytes. Det visade sig emellertid i intet enda fall någon sådan plötslig ändring i nedböjningen. I nagra fall visade sig ej heller, under det strömmen fortfarande var sluten, någon ändring i nedböjningen. Detta var också händelsen vid alla de tjocka stängerna vid kort strömslutning; bilden i mikroskopet visade sig fullkomligt orörlig. Fick strömmen verka en längre tid, så inträdde i allmänhet en kontinuerlig förökning af nedböjningen, isynnerhet da strömmen var stark och motståndet hos stangen jemförelsevis stort. Bilden i mikroskopet flyttade sig dervid uppåt, i första ögonblicken sakta, sedan något raskare. Efter en längre eller kortare tids förlopp intog bilden ett konstant läge. Afbröts strömmen innan detta skett, upphörde bilden ögonblickligen att stiga, men qvarstannade på samma ställe, den befann sig, då afbrottet skedde. Derpå började den förflytta sig i motsatt riktning och återgick så småningom till det ursprungliga läget före strömslutningen. Hela denna förflyttning af bilden i mikroskopet och följaktligen hela denna förändring af stångens nedböjning gör derföre det intrycket, att den förorsakats af en af strömmen föranledd temperaturförhöjning.

### 6. Af de anstälda försöken meddelar jag följande:

 $F\ddot{o}rs\ddot{o}k$  1. Stålstången N:o 1 var cylindrisk och hade en diameter af 6,70 m.m. (medeltal af 7 mätningar på lika afstånd från hvarandra). Afståndet mellan eggarne var 1602 m.m. På vågskålen placerades 1 kilogram, och dervid uppstod en nedböjning af 45,0 m.m., hvilken aflästes på en bredvid placerad vertikal speglande skala. Vid kort strömslutning kunde med mikroskopet ej iakttagas någon förändring i nedböjningen, oaktadt en sådan på  $^{1}/_{2500}$  m.m. hade kunnat observeras. Nedböjningen ändrade sig följaktligen icke 1 på 45 × 2500 d. v. s. icke 0,00089 %.

Då nu elasticitetskoefficienten är omvändt proportionel mot nedböjningen, så att, om  $\varepsilon$  betecknar elasticitetskoefficienten och s nedböjningen,

$$\varepsilon \cdot s = \text{konst.},$$

får man

$$\frac{d}{\epsilon} + \frac{ds}{s} = 0.$$

Försöket visade att  $\frac{ds}{s} < 0,001$  %, och deraf följer, att, om elasticitetskoefficienten verkligen ändrade sig, denna ändring ej uppgick till 0,001 %. Strömstyrkan uppgick till 14,9 ampère.

Hölls strömmen sluten en längre tid, så ökades nedböjningen så småningom. På de första 100 sekunderna flyttades bilden 17 mikrometerskaldelar, och den blef omsider konstant, sedan den inalles flyttat sig 30 mikrometer-skaldelar.

Försök 2. En stålstång N:o 2 hade rektangulär genomskärning; den horizontela bredden var i medeltal 6,86 m.m., den vertikala tjockleken 6,59 m.m. Afståndet mellan eggarne var 2000 m.m., förstoring 220, belastning 600 gram, nedböjningen 31,2 m.m. Strömstyrkan var 13,5 ampère. Vid kort strömslutning stod bilden i mikroskopet fullkomligt stilla. Elasticitets-

koefficienten ändrade sig derföre icke 0,0015 %. Om strömmen fick verka en längre tid, inträdde en kontinuerlig ökning af nedböjningen, hvilken på 105 sekunder uppgick till 14 skaldelar på mikrometerskalan.

Liknande resultat erhöllos med tvenne cylindriska jernstänger. Stången N:o 3 hade en diameter af 5,20 m.m. och N:o 4 en diameter af 3,14 m.m.

Försök 3. På eggarne placerades ett rör af messing. Rörets yttre diameter var 10,80 m.m. Genom uppmätning af den mängd vatten, som fullständigt fylde röret, bestämdes den inre radien till 5,08 m.m., hvaraf följer, att godsets tjocklek var 0,32 m.m. Afståndet mellan eggarne var 1061,7 m.m. För en belastning af 981,1 gr. erhölls en nedböjning af 9,6 m.m. Då en ström af 12,5 ampères styrka leddes genom röret, observerades ej den ringaste förändring i nedböjningen, vare sig strömmen var af kort varaktighet, eller han fick verka under en längre tid. Då nu 0,1 af en mikrometerskaldel kunde observeras, och en skaldel motsvarade  $^{1}/_{220}$  m.m., kan elasticitetskoefficienten under strömmens inverkan ej hafva ändrat sig 0,0047 %.

Derefter infördes en mjuk kautschukslang ett stycke in i rörets ena ända. Slangen uppfylde nästan rörets öppning och nådde nästan fram till den punkt, der röret berörde stålprismat. Slangens andra ända var fästad vid pipen af ett slutet metallkärl, i hvilket vatten bragtes att koka. Ångan, som sålunda fick strömma genom röret, upphettade detta till omkring 100°, och när temperaturfördelningen blifvit konstant, hvilket visade sig derpå, att bilden i mikroskopet intog ett oföränderligt läge, sändes en ström af 12,5 ampère genom röret. Någon förändring i nedböjningen kunde ej heller nu iakttagas.

Samma resultat lemnade ett annat messingsrör, hvars yttre radie var 5,6 m.m., den inre 4,4 m.m., så att godsets tjocklek var 1,2 m.m.

Försök 4. En silfvertråd med en diameter af 1,45 m.m. placerades på eggarne, hvilkas afstånd var 300 m.m. Belastningen utgjordes af vågskålen ensam, hvars vigt uppgick till

25,1315 gr. För denna belastning nedböjdes trådens midt 8,9 m.m. Hade den galvaniska strömmen en styrka af 8 à 10 ampère, uppvärmdes tråden mycket hastigt, hvarföre en ändring i nedböjningen visade sig omedelbart vid strömmens slutning. Vid en strömstyrka af 5 ampère kunde med säkerhet afgöras, att någon plötslig ändring i nedböjningen icke uppstod. Efter att tillräckligt länge hafya verkat förorsakade denna ström en konstant ökning af nedböjningen af 18 mikrometer-skaldelar. en strömstyrka af 0,8 ampère kunde icke vidare någon ändring i nedböjningen förmärkas. I följd af en ström af 0,8 ampères styrka ändras följaktligen icke elasticitetskoefficienten 0,0037 %. En mikrometer-skaldel motsvarade nämligen <sup>1</sup>/<sub>300</sub> m.m.

7. I de fyra anförda försöken har jag således kunnat konstatera, att elasticitetskoefficienten icke ändrat sig med resp. 0,00089, 0,0015, 0,0047, 0,0037 procent af hela sitt belopp vid sådana tillfällen, då någon märkbar temperaturförhöjning icke uppstått. Dessa procenttal skulle emellertid uttrycka ändringen i elasticitetskoefficienten, ifall den minsta förflyttning, som jag kunde observera hos bilden i mikroskopet, nämligen 0,1 mikrometer-skaldel, verkligen hade inträffat. Nu visade sig emellertid bilden fullkomligt orörlig, och derföre bör gränsen för elasticitetskoefficientens förändring ligga betydligt lägre. Med användande af större förstoring hos mikroskopet eller af andra ännu skarpare metoder för iakttagandet af nedböjningens ändring torde också denna gräns utan tvifvel experimentelt kunna bestämmas till ännu lägre belopp. Sålunda torde det icke vara förenadt med stora svårigheter, att vid tjocka stänger använda Newtons färgringar för iakttagande af ändringen i nedböjningen. anförda siffrorna hafva dock synts mig tillräckligt tydligt tala för, att den af WERTHEIM uppstälda satsen är ytterst osannolik, och jag anser derföre, att om den galvaniska strömmen icke åstadkommer någon märkbar temperaturförhöjning hos ledaren, så ändrar han ei heller dennes elasticitetskoefficient. Nu skulle man emellertid kunna föreställa sig, att strömmen ändock hade egenskapen att ändra ledarens elasticitetskoefficient, oberoende af

uppvärmningen, men att denna ändring endast uppträdde på samma gång som uppvärmningen. Att detta dock ej kan vara händelsen, torde framgå af följande. Vid de i det föregående anförda försöken hade jag, utom vid försöken med messingsrören, tillfälle att se, huru nedböjningen småningom ökades. Denna ökning af nedböjningen skulle då i enlighet med det nyss anförda vara en följd dels af uppvärmningen, dels af strömmen sjelf. Men om nu strömmen afbrytes, måste denna senare orsak försvinna, hvarföre nedböjningen plötsligt måste minskas med sa stort belopp, som strömmen sjelf, oberoende af uppvärmningen, hade ökat nedböjningen. I intet enda fall har jag emellertid kunnat konstatera någon sådan plötslig ändring i nedböjningens storlek, i det ögonblick strömmen afbröts. Vid försöken med silfvertråden, der nedböjningen vid 8 och 10 ampères strömstyrka ganska hastigt ändrade sig, kunde jag mycket skarpt iakttaga detta förhållande. När strömmen afbröts, innan nedböjningen blifvit konstant, upphörde bilden i mikroskopet genast att stiga, men började först efter ett par ögonblick, då temperaturen hos tråden började aftaga, att sakta sjunka.

Jag kommer derföre, i likhet med Streintz, till det slutresultatet, att en galvanisk ström, som genomflyter en metallisk ledare, icke har egenskapen att åstadkomma någon förändring af dennes elasticitetskoefficient, oberoende af den uppvärmning, strömmen föranleder.

#### Skänker till Vetenskaps-Akademiens Bibliothek.

(Forts. från sid. 680.)

Helsingfors. Statistiska byrån.

Bidrag till Finlands officiella statistik. 6: 14. 1887. 4:o.

- Finska vetenskaps-societeten.

Bidrag till kännedom af Finlands natur och folk. H. 44. 1887. 8:o. Expédition polaire Finlandaise 1882/1883. T. 2. 1887. 4:o.

Innsbruck. Ferdinandeum für Tirol und Vorarlberg.

Zeitschrift. H. 31. 1887. 8:o.

Jena. Medicinisch-naturwissenschaftliche Gesellschaft.

Zeitschrift für Naturwissenschaft. Bd. 21: H. 3-4. 1887. 8:o.

 ${\bf Kalocza.} \quad Hay nald-Observatorium.$ 

Közleményei. F. 2. 1886. 8:o.

Kiel. K. Universität.

Akademiskt tryck. 1886/87. 49 häften. 4:0 & 8:0.

Kjöbenhavn. K. Danske Videnskabernes Selskab.

Skrifter. (6) Naturvidensk. og mathem. Afd. Bd. 4: 4-5. 1887. 4:o. Oversigt. 1887: N:o 2. 8:o.

Lansing. State board of agriculture, Michigan.

Annual report. 24(1884/85)-25(1885/86). 8:o.

Leipzig. Astronomische Gesellschaft.

Vierteljahrsschrift. Jahrg. 21 (1886): 4; 22 (1887): 1-3. 8:0.

- Fürstl. Jablonowskische Gesellschaft.

Jahresbericht. 1887. 8:o.

- K. Sächsische Gesellschaft der Wissenschaften.

Abhandlungen. Philol.-hist. Classe. Bd. 10: 6-7. 1887. 4:o.

Lisboa. Academia R. das sciencias.

Jornal de sciencias mathematicas, physicas e naturaes. N:045. 1887. 8:0.

London. Nautical almanac office.

Nautical almanae for 1891. 8:o.

Meteorological office.

Scott, R. H., Fishery barometer manual. 1887. 8:0.

Royal society.

Proceedings. Vol. 41: N:o 248-250; 42: 251-257; 43: 258-259. 1886/87. 8:o.

— Anthropological institute of Great Britain and Ireland.

Journal. Vol. 16: N:o 3-4; 17: 1. 1887. 8:o.

- R. Astronomical society.

Monthly notices. Vol. 47 (1886): N:o 2-9; 48 (1887/88): 1. 8:o.

-- Geological society.

Quarterly journal. Vol. 47(1887): N:o 169-172. 8:o.

List of the society  $1887\frac{1}{11}$ . 8:0.

- Zoological society.

Proceedings of the scientific meetings. 1887: P. 3. 8:o.

- - (Ontario). Entomological society of Ontario.

The Canadian entomologist. Vol. 19(1887): N:o 1-12. 8:o.

(Forts. å sid. 712.)

Öfversigt af Kongl. Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar 1887. N:o 10. Stockholm.

Meddelanden från Stockholms Högskola. N:o 70.

Undersökningar öfver vissa algebraiska likheter, som leda till elliptiska integraler.

### Af A. M. Johanson.

[Meddeladt den 14 December 1887 genom G. MITTAG-LEFFLER.]

I sin inaugural-dissertation (über die Reduction der Integrale einer besonderen Classe algebraischen Differentation auf die hyperelliptischen Integrale, 1877) har G. Hettner för en irreduktibel likhet  $F(x)y^4 + G(x)y^2 + H(x) = 0$ , hvarest F, G, H äro hela rationela funktioner, beräknat rangen, uppstält de funktioner, som leda till Abel'ska integraler af första slaget samt de vilkor, den måste vara underkastad för att leda till elliptiska integraler. Jag vill i det följande utföra detsamma för den irreduktibla likheten

$$F(x)y^{2p} + G(x)y^p + H(x) = 0 (1)$$

med samma betydelse för F, G och H, men hvarest p är ett godtyckligt primtal.

Genom den rationela substitutionen  $y = \frac{z}{F(x)}$  öfvergår likheten (1) i

$$z^{2p} + G(x) \cdot F(x)^{p-1}z^p + H(x) F(x)^{2p-1} = 0$$

och vi kunna derför utan att göra några inskränkningar beträffande (1) lägga till grund för våra undersökningar

$$f(xy) = y^{2p} - 2P(x)y^p + Q(x) = 0$$
 (2)

hvarest P och Q äre hela rationela funktioner af x. Denna kan ock skrifvas.

$$y^p = P(x) + \sqrt{P^2(x) - Q(x)}$$
$$= P(x) + \sqrt{R(x)}$$

om

$$R(x) = P^2(x) - Q(x) \tag{3}$$

Emedan (2) är irreduktibel, kan Q(x) ej vara identiskt 0; äfven det fall, att P(x) identiskt försvinner vill jag här utesluta, enär likheten då reducerar sig på den enklare  $y^{2p} + Q(x) = 0$  och till hvilken jag längre fram skall återkomma.

Funktionerna 
$$P(x)$$
,  $Q(x)$  och  $R(x)$  må vara 
$$P(x) = ax^{\lambda_0} + a'x^{\lambda_0 - 1} + \dots + a^{(\lambda_0)}$$

$$= a \prod_{z=1}^{l} (x - a_z)^{l_z} \prod_{z=1}^{r} (x - e_z)^{\lambda_z}$$

$$Q(x) = bx^{\mu_0} + b'x^{\mu_0 - 1} + \dots + b^{(\mu_0)}$$

$$= b \prod_{z=1}^{m} (x - b_z)^{pm_z + p_z} \prod_{z=1}^{r} (x - e_z)^{\mu_z}$$

$$R(x) = cx^{2\nu_0 + \epsilon_0} + c'x^{2\nu_0 + \epsilon_0 - 1} + \dots + c^{(2\nu_0 + \epsilon_0)}$$

$$= c \prod_{z=1}^{n} (x - c_z)^{2n_z + \gamma_z} \prod_{z=1}^{r} (x - e_z)^{2\nu_z + \epsilon_z}$$
(4)

hvarest a, b, c, e samtliga äro olika,  $l, m, n, \lambda, \mu, \nu$ , hela positiva tal eller  $0, \beta$  ett af talen  $0, 1, 2 \dots p-1$  samt  $\gamma$  ett af talen 0, 1. För ställen a, b, c försvinner resp. P(x), Q(x), R(x), medan för stället e samtliga försvinna. För talen  $\lambda_0, \mu_0, 2r_0 + \varepsilon_0$  ega följande relatioer rum:

$$\lambda_0 = \Sigma l + \Sigma \lambda \quad \mu_0 = \gamma \Sigma m + \Sigma \beta + \Sigma \mu 
2\nu_0 + \varepsilon_0 = 2\Sigma n + \Sigma \gamma + 2\Sigma \nu + \Sigma \varepsilon$$
(5)

För att beräkna rangen af den nppstälda algebraiska bilden (2), vill jag begagna mig af följande af kand. Kobb (Acta Mathem. 10, 1 Sur le mouvement d'ur point matériel sur une surface de révolution) bevisade sats:

»Om f(x, z) = 0 och f(x, y) = 0 äro tvänne irreduktibla algebraiska likheter, der den senare bildats af den förra genom substitutionen  $z = y^p - p$  ett primtal —, af resp. rangen  $\varrho$  och  $\varrho_p$  och der  $\lambda_p$  uttrycker antalet funktionselement af formen

ÖFVERSIGT AF K. VETENSK.-AKAD. FÖRHANDLINGAR 1887, N:o 10. 693

$$x - a = t^{s_{\nu}}$$
$$z = \alpha t^{\mu} (1 + \mathfrak{P}(t))$$

samt u relativt primtal till p, så eger mellan  $\varrho$  och  $\varrho_p$  likheten

$$2\varrho_p = 2p\varrho + (p-1)(\lambda_p - 2)$$

rum. Är  $\varrho_p \ge 1$ , så är  $\lambda_p > 0$ .»

Låt  $f(x,z)=z^2-2P(x)z-Q(x)=0$  vara af rangen  $\varrho$  och  $f(x,y)=y^{2p}-2P(x)y^p+Q(x)=0$  af rangen  $\varrho_p$ . Enligt (3) är  $z=P(x)+\sqrt{R(x)}$ 

f(x,z)=0 leder till hyperelliptiska integraler. Står under rotmärket  $2\varrho+2$  eller  $2\varrho+1$  udda faktorer, är rangen  $\varrho$ , d. v. s. i förra fallet (4)

$$\frac{1}{2} \left\{ \sum_{z=1}^{n} \gamma_z + \sum_{z=1}^{n} \epsilon_z - 2 \right\}$$

och i det senare

$$\frac{1}{2} \left\{ \sum_{\kappa=1}^{n} \gamma_{\kappa} + \sum_{\kappa=1}^{r} \varepsilon_{\kappa} + 1 \right\}.$$

Emedan i förra fallet  $\epsilon_0=0$ , men i senare  $\epsilon_0=1$ , så kan man generelt sätta

$$2\varrho = \sum_{z=1}^{n} \gamma_z + \sum_{z=0}^{r} \varepsilon_z - 2 \tag{7}$$

För att bestämma λ hafva vi att framställa alla element

$$x - a = t^{s_{\nu}}$$

$$z = \alpha t^{\mu} (1 + \mathfrak{V}(t))$$

hvarest  $\mu \not\equiv 0 \mod p^1$ ).

Eftersom för ändliga värden på x z=0 endast för ställen b och c (8), hafva vi att undersöka dessa ställen och stället  $\infty$ .

1. Låt

$$Q(x) = (x - b_z)^{pm_z + p} \beta_z Q(x, b_z)$$

och  $Q(b_x, b_x)$  skild från 0. Af utvecklingen

<sup>1) \(\</sup>frac{2}{\pi}\) inkongruenstecken.

694 JOHANSON, ALGEBR. LIKHETER OCH ELL. INTEGRALER.

$$\frac{Q(x)}{P(x)} = (x-b_z)^{p \overline{m_z} + \beta_z} \left\{ \frac{Q(b_z,b_z)}{P(b_z)} + (x-b_z) \mathfrak{P}(x-b_z) \right\}$$

erhålles

$$z = P(x) \pm \left\{ P(x) - \frac{1}{2} \frac{Q(x)}{P(x)} - \frac{1}{8} \frac{Q^{2}(x)}{P^{3}(x)} + \dots \right\}$$

$$= \begin{cases} 2P(b_{z})\left\{1 + (x - b_{z}) \psi(x - b_{z})\right\} \\ \frac{1}{2}(x - b_{z})^{pm_{z} + \beta_{z}} \frac{Q(b_{z}, b_{z})}{P(b_{z})}\left\{1 + (x - b_{z}) \psi(x - b_{z})\right\} \end{cases}$$
(9)

Den förra af dessa båda likheter har  $s_r=1$  och  $\mu=0$ , den senare  $s_r=1$  och  $\mu=pm_z+\beta_z$ . Om derför  $\overline{\beta}_z$  definieras genom  $\beta_z=\beta_z\cdot\overline{\beta}_z$  och är ett af talen 0, 1, så är för hvarje ställe  $b_z$  antalet funktionselement  $\lambda_p$  lika med

$$\overline{\beta}_z$$
 (9)

2. Låt  $\omega_z$  betyda det mindre af de båda talen  $2\lambda_z$  och  $2\nu_z + \varepsilon_z$ , eller om båda äro lika  $\omega_z = 2\lambda_z = 2\nu_z + \varepsilon_z$ . Äro vidare funktionerna

$$P(x, e_z), Q(x, e_z), R(x, e_z)$$

resp. definierade genom

$$\begin{split} P(x) &= (x - e_x)^{\lambda_z} P(x, e_z) \\ Q(x) &= (x - e_x)^{\mu_z} Q(x, e_z) \\ R(x) &= (x - e_x)^{2^{\nu_z + \varepsilon_z}} R(x, e_z) \end{split}$$

så eger följande likhet rum (3)

$$(x - e_z)^{2\lambda_z} P(x, e_z)^2 - (x - e_z)^{2\nu_x + s} \varepsilon_z R(x, e_z) = (x - e_z)^{\mu_z} Q(x, e_z)$$

$$\omega_z = \mu_z, \text{ om } 2\lambda_z \ge 2\nu_z + \varepsilon_z$$

$$\omega_z < \mu_z, \text{ om } 2\lambda_z = 2\nu_z + \varepsilon_z$$

 $\omega_x + q_x = \mu_x$ , om  $2\lambda_x = 2\nu_x + e_x$  och utvecklingen af  $P(xe_x)^2 - R(xe_x)$  efter potensen af  $x - e_x$  börjar med potensen  $q_x$ . Omgifningen af hvarje ställe  $e_x$  framställes af

$$z = (x - e_z)^{2} z P(e_z, e_z) \left\{ 1 + \frac{1}{2} \frac{R'(e_z, e_z)}{P(e_z, e_z)} (x - e_z) + \dots \right\}$$

$$+ \sqrt{(x - e_z)^{2r_z + \varepsilon_z} R(e_z e_z)} \left\{ 1 + \frac{1}{2} \frac{R'(e_z, e_z)}{R(e_z, e_z)} (x - e_z) + \dots \right\}$$

 $\ddot{\mathrm{Ar}}\ \varepsilon_z = 1$ , följer att  $2\lambda_z \gtrsim 2\nu_z + \varepsilon_z$  och således  $\omega_z = \mu_z$ . I detta fall har man att sätta

ÖFVERSIGT AF K. VETENSK.-AKAD. FÖRHANDLINGAR 1887, N:o 10. 695

$$x - e_z = R(e_z, e_z)t^2$$
  $z = Ct^{\omega_z}(1 + \mathfrak{P}(t))$ 

Antalet element  $\lambda_p$  är således 0 eller ett, allteftersom  $\omega_{\varkappa}$  är kongrement eller inkongrement med 0 mod. p.

Ponera

$$\delta_{\mathbf{z}} \equiv \frac{\omega_{\mathbf{z}} \mod p}{2 - \varepsilon_{\mathbf{z}} \mod p} 
\delta_{\mathbf{z}} = \delta_{\mathbf{z}} \cdot \overline{\delta_{\mathbf{z}}} \quad \overline{\delta_{\mathbf{z}}} = 0, 1.$$
(10)

Antalet element  $\lambda_p$  är då

$$\overline{\delta}_z$$
 (11)

Är åter  $\varepsilon_z = 0$  och  $\lambda_z \gtrsim \nu_z$  eller  $\lambda_z = \nu_z$  och  $q_z = 0$  och således i båda fallen  $\omega_z = \mu_z$ , framställes omgifningen af stället  $e_z$  af

$$x - e_z = R(e_z, e_z)t$$
  $z = c_1 t^{1/2\omega} z (1 + \mathfrak{P}_1(t))$   
 $x - e_z = R(e_z, e_z)t$   $z = c_2 t^{1/2\omega} z (1 + \mathfrak{P}_2(t))$ 

och på grund af (10) erhålles alltså

$$2\overline{\delta}_{z}$$
 (12)

element  $\lambda_p$ .

Skulle slutligen  $\lambda_z = \nu_z$  och  $q_z > 0$ , framställes omgifningen af

$$\begin{split} x - e_z &= R(e_z \, e_z) t \quad z = c_1 t^{1/2\omega} \mathbf{z} (1 \, + \, \mathfrak{P}_1(t)) \\ x - e_z &= R(e_z, \, e_z) t \quad z = c_2 t^{1/2\omega} \mathbf{z}^{+q} \mathbf{z} (1 \, + \, \mathfrak{P}_2(t)) \end{split}$$

Den förra utvecklingen ger  $\overline{\delta}_z$  element  $\lambda_p$ , den senare intet eller ett, allteftersom  $\frac{1}{2}\omega_z + q_z = \mu_z - \frac{1}{2}\omega_z$  är kongruent eller inkongruent med 0 mod. p. Ponera för den skull

$$\zeta_z \equiv \mu_z - \delta_z \bmod p$$

och

$$\zeta_{\varkappa}=0,1$$

genom en analog bestämning som för  $\delta_z$ . Emedan  $\frac{1}{2}\omega_z \equiv \delta_z$  mod. p ( $\varepsilon_z = 0$ ), är äfven  $\zeta_z \equiv \mu_z - \frac{1}{2}\omega_z$  mod. p och antalet element  $\lambda_p$   $\bar{\varrho}_z$ . För båda utvecklingarne är således antalet element

$$\overline{\delta}_z + \overline{\zeta}_z$$
 (13)

Detta är ock det generela uttrycket för hvarje ställe  $e_{\kappa}$ . Ty är  $\varepsilon_{\varkappa} = 0$  och  $q_{\varkappa} = 0$ , är  $\mu_{\varkappa} - \frac{1}{2}\omega_{\varkappa} = \frac{1}{2}\omega_{\varkappa}$  och således  $\zeta_{\varkappa} = \delta_{\varkappa}$ , (13) = (12). Är åter  $\varepsilon_{\varkappa} = 1$ , är  $\mu_{\varkappa} = \omega_{\varkappa} \equiv \delta_{\varkappa}$  mod p och således  $\zeta_{\varkappa} = 0$ , (13) = (11).

3. Antalet element  $\lambda_p$  för oändligt stora värden på x härledes på analogt sätt.  $\omega_0$  må beteckna det större af de båda talen  $2\lambda_0$  och  $2\nu_0 + \varepsilon_0$ , eller om båda äro lika  $\omega_0 = 2\lambda_0 = 2\nu_0 + \varepsilon_0$ . Af likheten

$$P(x)^{2} - R(x) = Q(x)$$

$$\{ax^{\lambda_{0}} + a'x^{\lambda_{0}-1} + \dots + a^{(\lambda_{0})}\}^{2} - \{cx^{2\nu_{0}+\epsilon_{0}} + c^{1}x^{2\nu_{0}+\epsilon_{0}-1} + \dots + c^{(2\nu_{0}+\epsilon_{0})}\}$$

$$= bx^{\mu_{0}} + b'x^{\mu_{0}-1} + \dots + b^{(\mu_{0})}$$

följer att, om

$$2\lambda_0 \gtrsim 2\nu_0 + \varepsilon_0 \text{ är } \omega_0 = \mu_0$$
 och om 
$$2\lambda_0 = 2\nu_0 + \varepsilon_0 \quad \omega_0 \geqq \mu_0 \text{ samt } \omega_0 - q_0 = \mu_0$$
 om koefficienterna till

$$x^{\omega_0}, x^{\omega_0-1}, \dots x^{\omega_0-q_0-1}$$

äro 0.

$$z = P(x) + \sqrt{R(x)}$$

$$= ax^{\lambda_0} \left\{ 1 + \frac{a'}{a} \cdot \frac{1}{x} + \dots + \frac{a^{(\lambda_0)}}{a} \cdot \frac{1}{x^{\lambda_0}} \right\}$$

$$+ \sqrt{cx^{2\nu_0 + \varepsilon_0}} \left\{ 1 + \frac{c'}{c} \frac{1}{x} + \dots + \frac{c^{(2\nu_0 + \varepsilon_0)}}{c} \cdot \frac{1}{x^{2\nu_0 + \varepsilon_0}} \right\}$$
(14)

 $\text{Ar } \epsilon_0 = 1$ , framställes omgifningen af  $\infty$  af

$$x = c^{-1}t^{-2}$$
  $z = ct^{-\omega_0}(1 + \mathfrak{P}(t))$ 

om åter  $\varepsilon_0 = 0$ , men  $q_0 = 0$  af

$$x = c^{-1}t^{-1}$$
  $z = C_1t^{-1/2\omega_0}(1 + \mathfrak{P}_1(t))$   
 $x = c^{-1}t^{-1}$   $z = C_2t^{-1/2\omega_0}(1 + \mathfrak{P}_2(t))$ 

och slutligen, om  $\epsilon_0 = 0$ , men  $q_0 > 0$  af

$$\begin{aligned} x &= c^{-1}t^{-1} & z &= C_1t^{-1/2\omega_0}(1 + \mathfrak{P}_1(t)) \\ x &= c^{-1}t^{-1} & z &= C_2t^{-1/2\omega_0 + q_0}(1 + \mathfrak{P}_2(t)) \end{aligned}$$

Om vi här definiera på analogt sätt som i 2.

$$\begin{split} & \delta_0 \equiv \frac{\omega_0}{2 - \varepsilon_0} & \zeta_0 \equiv \mu_0 - \delta_0 \text{ mod. } p \\ & \overline{\delta}_0 = 0, 1, & \overline{\zeta}_0 = 0, 1 \end{split}$$

erhålles på alldeles samma sätt att  $\lambda_p$  är lika med

$$\overline{\delta}_0 + \overline{\zeta}_0 \tag{15}$$

Alla ställen  $b_x$ ,  $e_x$ ,  $\infty$  äro härmed undersökta och är alltså (9), (13), (15)

ÖFVERSIGT AF K. VETENSK.-AKAD. FÖRHANDLINGAR 1887, N:o 10. 697

$$\lambda_p = \sum_{\kappa=1}^m \overline{\beta}_{\kappa} + \sum_{\kappa=0}^r (\overline{\zeta}_{\kappa} + \delta_{\kappa})$$
 (16)

Om detta värde på  $\lambda_p$  och det förut funna värdet på  $\varrho$  (7) insättas i formeln

$$2\varrho_p = 2p\varrho + (p-1)(\lambda_p - 2)$$

erhålles

$$2\varrho_{p} = p \left\{ \sum_{z=1}^{n} \gamma_{z} + \sum_{z=0}^{r} \varepsilon_{z} - 2 \right\}$$

$$+ (p-1) \left\{ \sum_{z=1}^{m} \overline{\beta}_{z} + \sum_{z=0}^{r} (\overline{\delta}_{z} + \overline{\zeta}_{z}) - 2 \right\}$$

$$(17)$$

Om  $\varrho_p=1$  d. v. s. f(x,y)=0 leder till elliptiska integraler, måste  $\varrho=0$  och sålunda  $\Sigma_{\gamma}+\Sigma_{\varepsilon}=2$  samt dessutom p=2,3. Om  $\varrho_p=1$  och  $\varrho=1$ , vore  $(p-1)\lambda_p=0$ , hvilket åter är omöjligt, så snart p>1, enär för  $\varrho_p\geqq 1$  äfven  $\lambda_p>0$ . (Ofvan citerade afh. af Kobb.)

Jag skall nu på alldeles samma sätt som HETTNER transformera likheten f(x,y)=0 så, att de mot  $x=\infty$  svarande 2p värden på y framställas genom 2p skilda funktionselement.

När vi framstälde omgifningen af  $\infty$  till f(xz)= sid. 696, erhöllo vi tvänne funktionselement, om  $\varepsilon_0=0$ . Är derjemte  $\omega_0=$   $\mu_0=0$  mod. 2p, så erhålles för f(xy)=0 2p skilda element för samma ställe. Uppgiften är alltså löst, om man kan finna en rationel substitution af den beskaffenhet, att för den transformerade likheten  $P^2$ , Q, R äro af lika grad, som är divisibel med 2p.

Låt  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  vara godtyckliga konstanter, som uppfylla vilkoren att

$$\gamma$$
,  $\alpha\delta - \beta\gamma$ ,  $\alpha - \gamma a_z$ ,  $\alpha - \gamma b_z$ ,  $\alpha - \gamma c_z$ ,  $\alpha - \gamma e_z$ 

samtliga äro skilda från noll och låt

$$x = \frac{\alpha \xi + \beta}{\gamma \xi + \delta}, \ \xi = -\frac{\beta - \delta x}{\alpha - \gamma x}$$

samt  $i_0$  ett af talen  $0, 1, \ldots 2p-1$  och bestämmas af kongruensen

$$\omega_0 + i_0 \equiv 0 \text{ mod. } 2p.$$

P(x), Q(x), R(x) öfvergå då i resp.

$$P(x) = a \frac{(\gamma \xi + \delta)^{\frac{\omega_0 + i_0}{2} - \lambda_0} \prod_{1}^{l} \{(a - \gamma a_z) \xi + \beta - \delta a_z\}^{lz} \prod_{1}^{r} \{(a - \gamma e_z) \xi + \beta - \delta e_z\}^{\lambda_z}}{(\gamma \xi + \delta)^{\frac{\omega_0 + i_0}{2}}}$$

$$= a \frac{P(\xi)_{\frac{\omega_0 + i_0}{2}}}{(\gamma \xi + \delta)^{\frac{\omega_0 + i_0}{2}}}$$

$$Q(x) = b \frac{Q(\xi)_{\frac{\omega_0 + i_0}{2}}}{(\gamma \xi + \delta)^{\frac{\omega_0 + i_0}{2}}}$$

hvarest  $P(\xi)_{\underline{\omega_0+i_0}}$ ,  $Q(\xi)_{\omega_0+i_0}$ ,  $R(\xi)_{\omega_0+i_0}$  äre hela funktioner af  $\xi$ 

 $R(x) = c \frac{R(\xi)_{\omega_0 + i_0}}{(\gamma \xi + \delta)^{\omega_0 + i_0}}$ 

af den grad, som indices angifva. Likheten f(x,y) = 0 öfvergår genom denna substitution i

$$y^{2p}(\gamma \xi + \delta)^{\omega_0 + i_0} - 2P(\xi)_{\underline{\omega_0 + i_0}} y^p(\gamma \xi + \delta)^{\frac{\omega_0 + i_0}{2}} + Q(\xi)_{\omega_0 + i/2} = 0$$

hvilken åter genom substitutionen

$$\eta = y(\gamma \xi + \delta)^{\frac{\omega_0 + i_0}{2p}}$$

öfvergår i

$$\eta^{2p} - 2P(\xi)_{\frac{\omega_0 + i_0}{2}} \eta^p + Q(\xi)_{\omega_0 + i_0} = 0$$

För denna likhet, som genom entydig transformation erhållits ur den ursprungliga, äro Q och R af lika grad  $\omega_0 + i_0$  och af dubbelt så hög grad som P. Talet  $\omega_0 + i_0$  är divisibel med 2p, Denna likhet uppfyller alltså de uppstälda fordringarne. Dessa egenskaper skola vi derför antaga att f(xy) = 0 eger och emedan graden  $\mu_0$  af Q(x) och R(x) är delbar med 2p, så skola vi beteckna den med  $2p\mu$ . På grund af (5) har man då

$$2p\mu = 2\{\Sigma l + \Sigma \lambda\}$$

$$= p\Sigma m + \Sigma \beta + \Sigma \mu$$

$$= 2\Sigma n + 2\Sigma^{\nu} + \Sigma \gamma + \Sigma \varepsilon$$

$$= \frac{1}{2}\Sigma(pm + \beta) + \frac{1}{2}\Sigma\mu + \Sigma n + \Sigma\nu + \frac{1}{2}\Sigma\gamma + \frac{1}{2}\Sigma\varepsilon$$
(18)

öfversigt af k. vetensk.-akad. förhandlingar 1887, N:o 10. 699

För hvarje algebraisk bild f(xy) = 0 finnes ett bestämdt antal funktioner  $H(xy)_{\alpha}$ , genom hvilkas integration erhålles ABEL'ska integraler af första slaget. Om  $\varrho$  är rangen af bilden f(xy) = 0, är deras antal  $\varrho$ . De karakteriseras deraf, att för hvarje ställe (xy)

$$H(x_i y_t)_{\alpha} \frac{dx_t}{dt} \tag{19}$$

aldrig innehåller negativa potenser af t. De äre af hvarandra lineärt oberoende, och hvarje funktion, som har egenskapen (19), är en lineär funktion af  $H(xy)_1 \ldots H(xy)_g$ . Den är af formen

$$H(xy) = C_1 H(xy)_1 + \ldots + C_{\varrho} H(xy)_{\varrho}$$

Den allmänna funktionen H(xy) innehåller alltså  $\varrho$  godtyckliga konstanter.

Den för funktionerna H(xy) karakteristiska egenskapen (19) kan ock uttryckas så, att för hvarje ändligt värde på k

$$[(x-k)\dot{H}(xy)]_{x=k} = 0 (20)$$

och

$$[xH(xy)]_{x=\infty} = 0 (21)$$

Hvarje funktion H(xy) kan alltså skrifvas som en qvot af en hel funktion af (xy), dividerad med  $\frac{\partial f(xy)}{\partial y}$  sådan, att, om f(xy) är af graden m med afseende på x och n med afseende på y, täljaren i denna qvot är högst af graden m-2 med afseende på x och n-2 med afseende på y. För den af oss betraktade bilden

$$f(xy) = y^{2p} - 2P(x) \cdot y + Q(x) = 0$$

är således

$$H(xy) = \frac{\varphi_0(x) + \varphi_1(x)y + \dots + \varphi_{2p-2}(x)y^{2p-2}}{2py^{p-1}(y^p - P(x))}$$
(22)

hvarest funktionerna  $\varphi$  måste vara underkastade vissa vilkor, som jag nu skall framställa, och skall jag likaledes framställa de  $\varrho$  af hvarandra lineärt oberoende  $H(xy)_{\alpha}$ .

Mot hvarje ställe (xy) svara p-1 ställen  $H\left(x,ye^{\frac{2k\pi i}{p}}\right)$ , der k är ett af talen 1, 2, . . . . p-1.  $H\left(x,ye^{\frac{2k\pi i}{p}}\right)$  måste således äfven vara en H-funktion. Härigenom erhålles p H-funktioner, medels hvilka hvar och en af qvantiteterna

$$\frac{y^{\lambda}(\varphi_{\lambda}+\varphi_{p+\lambda}y^{p})}{y^{p-1}(y^{p}-P(x))} \quad (\lambda=0,1\dots p-1,\varphi_{2p-1}=0)$$

kan uttryckas som en lineär funktion af H-funktioner d. v. s. de måste sjelfva vara H-funktioner. För enkelhetens skull skall jag först särskildt betrakta

$$y^{\frac{q_{p-1}}{p}} - P(x)$$

och sedan de öfriga under en gemensam form

$$\frac{\varphi_{\lambda} + \varphi_{p+\lambda} y^p}{y^{p-1-\lambda}(y^p - P(x))} \quad (\lambda = 0, 1, \dots p-2)$$

$$\frac{\varphi_{p-1}}{y^p - P(x)} = \frac{\varphi_{p-1}}{\sqrt{R(x)}} \tag{23}$$

Växer x mot  $\infty$ , blir nämnaren oändlig af ordningen  $p\mu$ . På grund af (21) kan derför täljaren vara högst af graden  $p\mu - 2$ . Är k skild från  $c_x$  och  $e_x$  är likheten (20) alltid uppfyld. För att den skall vara det, äfven om k är ett af dessa båda och enär R(x) innehåller  $x-c_x$  i potens  $2n_x+\gamma_x$  och  $x-e_x$  i potens  $2n_x+\epsilon_x$ , så måste  $\varphi_{p-1}$  innehålla  $(x-c_x)^{n_x}$  och  $(x-e_x)^{n_x}$  och följaktligen (23) hafva formen

$$\frac{\prod (x-c)^n \prod (x-e)^{\nu}}{y^p - P(x)} (x)_{\tau_{p-1} - 1}$$

hvarest  $(x)_{\tau_{p-1}-1}$  betyder en godtycklig hel funktion af x af graden  $\tau_{p-1}-1$  och

$$\tau_{p-1} = p\mu - 1 - \Sigma n - \Sigma \nu$$
  
=  $\frac{1}{2}\Sigma \gamma + \frac{1}{2}\Sigma \varepsilon - 1$  (enligt 18)

Det må anmärkas, att detta tal  $t_{p-1}$  är lika med rangen i den ursprungliga likheten f(x,z)=0.

De funktioner, med hvilka de  $t_{p-1}$  godtycklige koefficienterna i  $(x)_{\tau_{p-1}-1}$  äro multiplicerade, kunna nu sättas lika med  $t_{p-1}$  funktioner  $H(xy)_a$  d. v. s.

$$H(xy)_{\alpha} = \frac{\prod (x - e)^n \prod (x - e)^{\gamma}}{y^p - P(x)} x^{\alpha - 1} (\alpha = 1, 2, \dots \tau_{p-1}) \quad (24)$$

Vidare måste  $\varphi_{\lambda}$  och  $\varphi_{p+\lambda}$  bestämmas så, att

$$\frac{\varphi_{\lambda} + \varphi_{p+\lambda} y^p}{y^{p-1-\lambda}(y^p - P(x))} \quad (\lambda = 0, \dots p-2)$$
 (25)

uppfylla H-funktionens fordringar. Emedan nämnaren blir för  $x=\infty$  oändlig af ordningen  $(2p-1-\lambda)u$ , kan  $\varphi_{\lambda}$  vara högst af graden  $(2p-1-\lambda)u-2$  och  $\varphi_{p+\lambda}$  högst af graden  $(p-1-\lambda)u-2$ . Är k skild från  $b_x$ ,  $c_x$ ,  $e_x$  är likheten (20) alltid uppfyld. Om  $k=b_x$ , måste, emedan  $y^p-P(x)$  är skild från 0, men p-värden y innehålla  $x-b_x$  i potens  $\frac{pm+\beta}{p}$  (sid. 694),  $\varphi_{\lambda}$  innehålla  $x-b_x$  i potens  $(p-1-\lambda)m_x+E\Big((p-1-\lambda)\frac{\beta_x}{p}\Big)$  enligt Legendre's beteckningssätt. I det följande må dock alltid tecknet  $\left(\frac{N}{n}\right)=E\left(\frac{N}{n}\right)$ . För det andra må  $k=c_x$ . För detta värde på x är y skild från 0, men  $y^p-P(x)=0$  af ordningen  $n_x+\frac{1}{2}\gamma_x$ ; utvecklingen af  $\varphi_{\lambda}+y^p\varphi_{p+\lambda}$  efter potensen af  $x-c_x$  måste derför börja med  $(x-c_x)^{n_x}$  d. v. s.  $\varphi_{\lambda}$  och  $\varphi_{p+\lambda}$  måste uppfylla följande system af  $n_x$  likheter

$$\varphi_{\lambda}^{(\lambda_z)}(c_z) + \varphi_{p+\lambda}^{(r_z)}(c_z)P(c_z) + (r_z), \varphi_{p+\lambda}^{(r_z-1)}(c_z)P^{\dagger}(c_z) + \dots 
\dots + \varphi_{p+\lambda}(c_z)P^{(r_z)}(c_z) = 0 
(r_z = 0, 1, \dots n_z - 1)$$
(26)

På liknande sätt har man att undersöka  $k=e_z$ . Denna diskussion skall jag här ej utföra, utan endast skrifva upp de resultat, till hvilka man kommer. Dessa äro:

$$q_{p+\lambda} = (x - e_z)^{\left(\frac{1}{p-1-\lambda}\frac{\omega_z}{2p}\right)} q_{p+\lambda|x}$$

$$q_{\lambda} = (x - e_z)^{\left(\frac{\omega_z}{2}\right) + \left(\frac{2\mu_z - \omega_z}{2p} + \frac{\epsilon_{zr}}{2}\right)} q_{\lambda,x}$$
(27)

702 JOHANSON, ALGEBR. LIKHETER OCH ELL. INTEGRALER.

$$\varphi_{\lambda,z}^{(r_z)}(e_z) + \varphi_{p+\lambda}^{(r_z)}(e_z)P(e_z, e_z) + (r_z)_1\varphi_{p+\lambda}^{(r_z-1)}(P^{1}(e_z, e_z) + \dots \dots + \varphi_{p+\lambda}^{(e_z)} \cdot P^{(r_z)}(e_z, e_z) = 0$$

$$\left(r_z = 0, 1, \dots, r_z - \left(\frac{\omega_z}{2}\right) - \left(\overline{p - 1 - \lambda}\frac{\omega_z}{2p}\right) + \left(p - 1 - \lambda\frac{\omega_z}{2p} + \frac{\varepsilon_{z\lambda}}{2}\right) - 1\right)$$

$$(28)$$

om  $\epsilon_{zr}$  och  $\epsilon_{z\lambda}$  äro 1 eller 0 och på ett sådant sätt, att, emedan de endast förekomma tillsamman mcd  $\omega_z$ , de äro 1, om  $\omega_z$  är bildad af den bokstaf, som är index till  $\epsilon_z$   $(r, \lambda)$  och i motsatt fall 0.

Funktionerna (25) kunna sålunda omedelbart uppställas och om med  $\tau_i$  betecknas antalet godtyckliga konstanter i hvarje,

erhålles 
$$\sum_{\lambda=0}^{p-2} t_{\lambda} + t_{p-1} = \varrho_{p}$$
. (24). Samtliga funktionerna  $H(xy)_{\alpha}$ 

äro härmed framstälda (jämför HETTNER sid. 20). De äro äfven af hvarandra lineärt oberoende, emedan de, som äro bildade af (25) med ett bestämdt  $\lambda$  innehålla olika potenser af x och de, som äro bildade af funktioner (25) med olika  $\lambda$ , innehålla olika potenser af y.

Öfversigt af Kongl. Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar 1887. N:o 10.

Meddelanden från Stockholms Högskola. N:o 71.

Vilkoren för att en algebraisk likhet  $y^n = (x - a_1)^{m_1} \dots (x - a_r)^{m_r}$  skall leda till elliptiska integraler.

Af A. M. Johanson.

[Meddeladt den 14 December 1887 genom G. MITTAG-LEFFLER.]

Låt variablerna x och y vara förbundna genom den irreduktibla likheten

$$y^{n} = (x - a_{1})^{m_{1}} \dots (x - a_{r})^{m_{r}} \tag{1}$$

Jag vill genom ett analogt förfarande som i föregående uppsats uppställa de nödvändiga och tillräckliga vilkoren, för att den skall vara af rangen 0 eller af rangen 1.

I 86 bandet af Crelle's Journal har Königsberger uppstält vissa relationer, som den måste vara underkastad för att leda till Abel'ska integraler af första slaget, som kunna reduceras till elliptiska.

Emedan hvarje tal kan skrifvus som en produkt af primtal, så må

$$n = p.q...s.t.$$

Den algebraiska bilden

$$z = (x - a_1)^{m_1} \dots (x - a_r)^{m_r} \tag{2}$$

har rangen 0. Omgifningen af hvarje ställe  $a_z \, (z=1 \dots r)$  framställes genom ett funktionselement

$$x - a_z = t$$
  $z = C_z t^{m_z} (1 + \mathfrak{P}(t))$ 

och af ∞ af ett element

$$x = t^{-1}$$
  $z = C_0 t^{-m_0} (1 + \mathfrak{P}(t))$ 

om  $m_0=m_1+\ldots+m_r$ .

704 Johanson, Likh.  $y^n = (x - a_1)^{m_1} ... (x - a_r)^{m_r}$  och ell. Intergr.

Sätt i (2)  $z=y^p$ . Rangen  $\varrho_p$  af den sålunda bildade bilden och som likaledes är irreduktibel

$$y^p = (x - a_1)^{m_1} \dots (x - a_r)^{m_r} \tag{3}$$

bestämmes af

$$2\varrho_p = (p-1)(\lambda_p - 2) \tag{4}$$

hvarest 
$$\lambda_p = \sum_{z \geq 0}^r \overline{\alpha}_z$$
, om  $m_z \equiv \alpha_z \mod p$   $\alpha_z = \alpha_z \cdot \overline{\alpha}_z$   $\overline{\alpha}_z = 0, 1.$ 

För att  $\varrho_p$  skall vara 0, måste två och endast två  $\alpha_z$  vara skilda från 0. Detta inträffar, om likheten (3) har formen

$$y^{p} = \prod_{k=3}^{r} (x - a_{k})^{p \cdot k_{k}} (x - a_{2})^{pk_{2} + \alpha_{2}} (x - a_{1})^{pk_{1} + \alpha_{1}}$$

$$\alpha_{2} + \alpha_{1} = p.$$
(5)

eller

$$y^{p} = \prod_{z=2}^{r} (x - a_{z})^{p + k_{z}} (x - a_{1})^{pk_{1} + \alpha_{1}}$$
 (6)

Skall deremot  $\varrho_z=1$ , måste p=2 och  $\lambda_p=4$  eller p=3 och  $\lambda_p=3$  (4). Likheten (3) måste derför hafva en af formerna

$$y^{2} = \prod_{z=5}^{r} (x - a_{z})^{2k_{z}} (x - a_{4})^{2k_{4}+1} (x - a_{3})^{2k_{3}+1} (x - a_{2})^{2k_{2}+1} (x - a_{1})^{2k_{1}+1}$$

$$y^{2} = \prod_{z=4}^{r} (x - a_{z})^{2k_{z}} (x - a_{3})^{2k_{3}+1} (x - a_{2})^{2k_{2}+1} (x - a_{1})^{2k_{1}+1}$$

$$y^{3} = \prod_{z=4}^{r} (x - a_{z})^{3k_{z}} (x - a_{3})^{3k_{3}+\alpha_{3}} (x - a_{2})^{3k_{2}+\alpha_{2}} (x - a_{1})^{3k_{1}+\alpha_{1}}$$

$$\alpha_{3} + \alpha_{2} + \alpha_{1} \equiv 0 \mod 3 \text{ d. v. s. } \alpha_{3} = \alpha_{2} = \alpha_{1}$$

$$y^{3} = \prod_{z=3}^{r} (x - a_{z})^{3k_{z}} (x - a_{2})^{3k_{2}+\alpha_{2}} (x - a_{1})^{3k_{1}+\alpha_{1}}$$

$$\alpha_{2} + \alpha_{1} \not\equiv 0 \mod 3 \text{ d. v. s. } \alpha_{2} = \alpha_{1}.$$

I likheten (5) framställes omgifningen af hvart och ett af  $a_1$  och  $a_2$  af ett funktionselement

$$\begin{split} x &- a_1 = t^p \quad y = C_1 t^{pk_1 + \alpha_1} (1 + \mathbf{\mathfrak{P}}(t)) \\ x &- a_2 = t^p \quad y = C_2 t^{pk_2 + \alpha_2} (1 + \mathbf{\mathfrak{P}}(t)) \end{split}$$

och af  $a_x (z = 3 \dots r)$  af p funktionselement

öfversigt af k. vetensk.-akad. förhandlingar 1887, N:0  ${f 10.}\,$  705

$$x-a_z=t$$
  $y=C_zt^{k_z}(1+\mathfrak{P}(t))$ 

samt af  $\infty$  af p element

$$x = t^{-1}$$
  $y = C_0 t^{-\frac{m_0}{p}} (1 + \mathbf{p}(t))$ 

ty  $m_0$  är divisibel med p.

Den nya algebraiska bild, som erhålles genom att i (5) sätta  $y=\eta^q$ , är alltså af rangen  $\varrho_q$ , om

$$2\varrho_q = (q-1)(\lambda_q - 2)$$

hvarest

$$\lambda_q = \overline{\beta}_1 + \overline{\beta}_2 + p \sum_{x=0}^r \overline{\beta}_x + p \beta_0 \tag{8}$$

och  $m_1 \equiv \beta_1 \ m_2 \equiv \beta_2 \ \frac{m_0}{p} \equiv \beta_0 \ \text{mod.} \ q$ 

$$k_z = \frac{m_z}{p} \equiv \beta_z \mod q \ (z = 3 \dots r)$$

och hvarje  $\overline{\beta} = 0, 1$  enligt analog bestämning som förut för  $\alpha$ .

Om  $\lambda_q=2$ , inses a priori, att antingen  $\overline{\beta}_1$  och  $\overline{\beta}_2$  båda måste vara 1,  $\overline{\beta}_0$  och  $\overline{\beta}_z$  0 eller båda 0 och en af  $\beta_0$  eller  $\overline{\beta}_z$  1. Det förra inträffar, om

$$m_1 = pk_1 + \alpha_1 = ql_1 + \beta_1$$

$$m_2 = pk_2 + \alpha_2 = ql_2 + \beta_2$$

$$m_z = pq \cdot l_z \ (z = 3 \dots r)$$

$$m_1 + m_2 \equiv 0 \ \text{mod.} \ pq.$$

Det senare åter kan aldrig ega rum, ty är en  $\overline{\beta}_z = 1$  ( $\overline{\beta}_0 = 1$ ), är äfven  $\overline{\beta}_0 = 1$  ( $\overline{\beta}_z = 1$ ).

Det enda fall, då  $\lambda_q = 2$  och således  $\varrho_q = 0$ , är derför, om

$$\begin{split} \eta^{pq} &= \prod_{z=\bar{z}}^r (x-a_z)^{pq+l_z} (x-a_2)^{m_3} (x-a_1)^{m_1} \\ & m_2 \not \equiv 0 \mod p, \mod q \\ & m_1 \not \equiv 0 \mod p, \mod q \\ & m_2 + m_1 \equiv 0 \mod pq. \end{split}$$

Öfvers. af K. Vet .- Akad. Förh. 1887. Arg. 44. N:o 10.

706 Johanson, Likh.  $y^n = (x - a_1)^{m_1} \dots (x - a_r)^{m_r}$  och ell. integr.

Detta förfaringssätt kunna vi nu upprepa äfven för de öfriga primtalen. Likheten (1) är sålunda af rangen 0, om den kan skrifvas

$$y^{p \cdot q \cdot \dots s \cdot t} = \prod_{k=3}^{r} (x - a_{k})^{(p \cdot q \cdot \dots s \cdot t) \cdot k_{k}} (x - a_{k})^{m_{k}} (x - a_{k})^{m_{k}}$$

$$m_{k} \not\equiv 0 \mod p, \mod q \dots \mod t$$

$$m_{k} \not\equiv 0 \mod p, \mod q \dots \mod t$$

$$m_{k} + m_{k} \equiv 0 \mod p \mod p \dots t$$

$$(9)$$

t. ex.

$$y^{pqrs} = (x - a_0)^{pqr(s-1) + pq(r-1) + p(q-1) + p-1} (x - a_1)$$

I likheten (6) ater framställes omgifningen af stället  $a_1$  af ett funktionselement

$$x - a_1 = t^p \ y = C_1 t^{pk_1 + \alpha_1} (1 + \mathfrak{p}(t))$$

af  $\alpha_z$  ( $z=2\ldots r$ ) af p element

$$x - a_x = t$$
  $y = C_x t^{k_x} (1 + \mathfrak{p}(t))$ 

samt af ∞ af ett element

$$x = t^{-p} \ y = C_0 t^{-m_0} (1 + \mathfrak{P}(t))$$

För den algebraiska bild, som ur (6) erhålles genom att sätta  $y=\eta^q$ , bestämmes således  $\lambda_q$  af

$$\lambda_q = \overline{\beta}_1 + p \sum_{z=3}^p \beta_z + \overline{\beta}_0 \qquad (10)$$

 $\lambda_q=2$  alltid och endast om  $\bar{\beta}_1=1$ , hvaraf följer  $\bar{\beta}_0=1$ . Detta kan nu upprepas för huru många primtal som helst och vi erhålla, att

$$y^{p,q,\dots,s,t} = \prod_{\kappa=2}^{r} (x - a_{\kappa})^{(p,q,\dots,s,t)k_{\kappa}} (x - a_{1})^{m_{1}}$$

$$m_{1} \not\equiv 0 \mod p, \mod q \dots \mod t$$
(11)

har rangen 0.

Vi hafva alltså i (9) och (11) uttrycken för (1), när den är af rangen 0 och n ett helt tal hvilket som helst och i (7), när den är af rangen 1 och n ett primtal. Det återstår nu att

öfversigt af K. vetensk.-akad. förhandlingar 1887, N:o 10. 707

uppställa vilkoren för att rangen skall vara 1 och n en produkt af primtal.

Låt n=P.  $\pi$  och  $\pi$  ett primtal. För att  $y^n=(x-a_1)^{m_1}$ ... $(x-a_r)^{m_r}$  skall hafva rangen 1, måste  $y^P=(x-a_1)^{m_1}$ ... $(x-a_r)^{m_r}$  hafva rangen 0 samt antingen  $\pi=2$  och  $\lambda_\pi=4$  eller  $\pi=3$  och  $\lambda_\pi=3$   $(2\varrho_\pi=2\pi\varrho_P+(\pi-1)(\lambda_\pi-2))$ . Jag vill för att kunna bibehålla ofvan införda beteckningssätt antaga  $P=p\cdot q\ldots s\cdot t$ .

 $\varrho_P=0$  alltid och endast, om en af likheterna (9) och (11) är uppfyld. Låt oss först antaga, att likheten (9) är uppfyld

$$y^{P} = \prod_{z=3}^{r} (x - a_{z})^{Pk_{z}} (x - a_{2})^{m_{2}} (x - a_{1})^{m_{1}}$$

$$m_{2} \not \geq 0 \quad m_{1} \not \geq 0 \quad \text{mod. } p, \text{mod. } q \dots \text{mod. } t$$

$$m_{1} + m_{2} \equiv 0 \quad \text{mod. } p \cdot q \dots t$$
(12)

och låt talen  $\delta$  stå i samma förhållande till  $\pi$ , som  $\alpha$  till p ( $\beta$  till q) sid. 704. Man erhåller då

$$\lambda_{\pi} = \overline{\delta}_{1} + \overline{\delta}_{2} + P \sum_{z=3}^{r} \overline{\delta}_{z} + P \overline{\delta}_{0}$$
 (13)

Om  $\lambda_{\tau}=4$  eller 3, inses omedelbart att P=2,3,4. 4 kan det ej heller vara, emedan då (12)  $m_1$  och  $m_2$  äro udda tal och således  $\overline{\delta_1}=1$ ,  $\overline{\delta_2}=1$ .

1:0. 
$$\pi = 2$$
  $\lambda_n = 4$   
1)  $P = 2$ 

På grund af (12) är alltid  $m_1=2r_1+1$ ,  $m_2=2r_2+1$  och sålunda  $\delta_1=1$ ,  $\delta_2=1$  samt  $m_z=2r_z$ . En af  $\delta_z$  ( $z=3\ldots r$ ) eller  $\delta_0$  måste derför vara 1. Det förra inträffar, om

$$m_3 = 2(2r_3 + 1)$$
 och  $r_2 + r_1 \equiv 0$  mod. 2  $m_z = 4r_z$   $(z = 4 \dots r)$ 

det senare, om

$$m_z = 4r_z \ (z = 3 \dots r) \text{ och } r_2 + r_1 \equiv 0 \text{ mod. } 2.$$

Likhet (12) har respektive formen

708 Johanson, likh.  $y^n = (x - a_1)^{m_1} \dots (x - a_r)^{m_r}$  och ell. integr.

$$y^{4} = \prod_{x=4}^{r} (x - a_{x})^{4\nu_{x}} (x - a_{3})^{2(2\nu_{3}+1)} (x - a_{2})^{2\nu_{2}+1} (x - a_{1})^{2\nu_{1}+1}$$

$$y^{4} = \prod_{x=3}^{r} (x - a_{x})^{4\nu_{x}} (x - a_{2})^{2\nu_{2}+1} (x - a_{1})^{2\nu_{1}+1}$$

$$r_{2} + r_{1} \equiv 0 \mod 2.$$

$$2) \quad P = 3.$$
(14)

En af  $\delta_1$  och  $\delta_2$  samt en af  $\delta_x$   $(z=3\dots r)$  eller  $\delta_0$  måste vara skild från 0. Enligt (12) är  $m_1=3r_1+\alpha_1$ ,  $m_2=3r_2+\alpha_2$  och  $\alpha_1+\alpha_2=3$  samt  $m_z=3r_z$   $(z=3\dots r)$ . De fall, som kunna inträffa, kunna derför sammanfattas under

$$\begin{split} m_1 &= 3r_1 + \alpha_1 = 2\mu_1 \\ m_2 &= 3r_2 + \alpha_2 = 2\mu_2 + 1 \\ m_3 &= 3r_3 = 3(2\mu_3 + 1) \\ m_z &= 6r_z \ (z = 4 \dots r) \end{split}$$

eller

$$m_1 = 3v_1 + \alpha_1 = 2u_1$$
  
 $m_2 = 3v_2 + \alpha_2 = 2u_2 + 1$   
 $m_z = 6v_z \ (z = 3 \dots r)$ 

I förra fallet är

$$y^{6} = \prod_{\varkappa=4}^{r} (x - a_{\varkappa})^{6\nu_{\varkappa}} (x - a_{3})^{3(2\nu_{3}+1)} (x - a_{2})^{3(2\nu_{2}+\alpha_{2}+1)+\alpha_{2}} (x - a_{1})^{3(2\nu_{1}+\alpha_{1})+\alpha_{1}}$$
 och i det senare (15)

$$y^{6} = \prod_{\varkappa=3}^{r} (x - a_{\varkappa})^{6\nu_{\varkappa}} (x - a_{2})^{3(2\nu_{2} + \alpha_{2} + 1) + \alpha_{2}} (x - a_{1})^{3(2\nu_{1} + \alpha_{1}) + \alpha_{1}}$$

2:0. 
$$\pi = 3$$
  $\lambda_{\pi} = 3$   
1)  $P = 2$ .

En af  $\overline{\delta}_1$  och  $\overline{\delta}_2$  samt en  $\overline{\delta}_{\varkappa}$  ( $\varkappa=3\ldots r$ ) eller  $\overline{\delta}_0$  måste vara 1. Detta kan uttryckas — med iakttagandé af fordringarne (12) —

$$m_1 = 2r_1 + 1 = 3\mu_1$$

$$m_2 = 2r_2 + 1 = 3\mu_2 + \delta_2$$

$$m_3 = 2r_3 = 2(3\mu_3 + \delta_3)$$

$$m_z = 6r_z \ (z = 4 \dots r)$$

eller

ÖFVERSIGT AF K. VETENSK.-AKAD. FÖRHANDLINGAR 1887, N:o 10. 709

$$m_1 = 2\nu_1 + 1 = 3\mu_1$$
  
 $m_2 = 2\nu_2 + 1 = 3\mu_2 + \delta_2$   
 $m_2 = 6\nu_2 \ (\varkappa = 3 \dots r)$ 

I förra fallet är

$$y^{6} = \prod_{\kappa=4}^{r} (x - a_{\kappa})^{6r_{\kappa}} (x - a_{3})^{2(3r_{3} + \alpha_{3})} (x - a_{2})^{3(2r_{2} + \alpha_{2} + 1) + \alpha_{2}} (x - a_{1})^{3(2r_{1} + 1)}$$
och i det senare (16)

$$y^6 = \prod_{\mathbf{z}=3}^r (x-a_{\mathbf{z}})^{6\nu_{\mathbf{z}}} (x-a_2)^{3(2\nu_2+a_0+1)+a_2} (x-a_1)^{3(2\nu_1+1)}$$

emedan  $\delta$  i (16) är lika med  $\alpha$  i (15).

2) 
$$P = 3$$
.

Enligt (12) äro  $m_1 \not \equiv 0$  och  $m_2 \not \equiv 0$  mod. 3, hvaraf följer att  $\overline{\delta}_1 = 1$ ,  $\overline{\delta}_2 = 1$ .  $\lambda_{\pi} = 3$  kan sålunda i detta fall aldrig erhållas.

Låt oss nu åter antaga, att likheten (11) är uppfyld.

$$y^{P} = \prod_{z=2}^{r} (x - a_{z})^{P,k_{z}} (x - a_{1})^{m_{1}}$$
 (17)

 $m_1 \not\equiv 0 \mod p, \mod q, \ldots \mod t.$ 

Vi hafva här (9)

$$\hat{\lambda}_{\pi} = \overline{\delta}_{1} + P \sum_{\kappa=2}^{r} \overline{\delta}_{\kappa} + \overline{\delta}_{0}$$
 (18)

och kunna inskränka våra undersökningar till de fall, att P=2, 3.

1:0. 
$$\pi = 2$$
  $\lambda_{\pi} = 4$ .  
1)  $P = 2$ .

Emedan  $m_1$  och  $m_0$  äro udda tal (17), äro  $\delta_1 = 1$  och  $\delta_0 = 1$ .  $En m_z$  har således formen — låt vara  $m_2$  —

$$m_2 = 2r_2 = 2(2u_2 + 1)$$

och alltså

$$y^{4} = \prod_{x=3}^{r} (x - a_{x})^{4\nu_{x}} (x - a_{2})^{2(2\nu_{2}+1)} (x - a_{1})^{2\nu_{1}+1}$$
 (19)

2) 
$$P = 3$$
.

 $En~\delta_{\varkappa}~(\varkappa=2\dots r)$ och  $\delta_1$ eller  $\delta_0$ måste vara skilda från 0, d. v. s.

710 Johanson, likh.  $y^n = (x - a_1)^{m_1} \dots (x - a_r)^{m_r}$  och ell. Integr

$$m_1 = 3r_1 + a_1 = 2u_1 + 1$$
  
 $m_2 = 3r_2 = 3(2u_2 + 1)$   
 $m_z = 6r_z$   $(z = 3 ... r)$ 

eller

$$m_1 = 3\nu_1 + \alpha_1 = 2\mu_2$$
  
 $m_2 = 3r_2 = 3(2\mu_1 + 1)$   
 $m_z = 6\nu_z \ (z = 3 \dots r)$ 

och häraf

$$y^{6} = \prod_{z=3}^{r} (x - a_{z})^{6r_{z}} (x - a_{2})^{3(2r_{2}+1)} (x - a_{1})^{3(2r_{1}+\alpha_{1}+1)+\alpha_{1}}.$$
eller
$$y^{6} = \prod_{z=3}^{r} (x - a_{z})^{6r_{z}} (x - a_{2})^{3(2r+1)} (x - a_{1})^{3(2r_{1}+\alpha_{1})+\alpha_{1}}$$

$$2:0. \quad \pi = 3 \quad \lambda_{\pi} = 3$$

$$1) \quad P = 2.$$

En  $\delta_z$  måste vara skild från 0. Man har sålunda alltid  $m_1=2\imath_1+1$   $m_2=2(3\imath_2+\delta_2)$   $m_z=6\imath_z$   $(z=3\ldots r).$ 

$$\begin{array}{lll} \overline{\delta_1}=1 & \overline{\delta_0}=0 \,, \ \ \text{om} \ \ m_1=3\mu_1+\delta_1 \ \ \text{och} \ \ \delta_1=\delta_2 \\ \overline{\delta_1}=0 & \overline{\delta_0}=1 \,, \ \ \text{om} \ \ m_1=3\mu_1 \end{array}$$

Således

$$y^{6} = \prod_{\varkappa=3}^{r} (x - a_{\varkappa})^{6r_{\varkappa}} (x - a_{2})^{2(3r_{2} + \alpha_{1})} (x - a_{1})^{3(2r_{1} + \alpha_{1} + 1) + \alpha_{1}}$$
eller (21)

$$y^6 = \prod_{\varkappa=3}^r (x-a_{\varkappa})^{6r_{\varkappa}} (x-a_2)^{2(3r_2+a_2)} (x-a_1)^{3(2r_1+1)}$$

emedan  $\delta$  här är lika med det förut definierade talet  $\alpha$ .

2) 
$$P = 3$$
.

Emedan  $m_1 \not \supseteq 0$  mod. 3, äro  $\overline{\delta_1} = 1$  och  $\overline{\delta_0} = 1$ .  $\lambda_{\pi} = 3$  kan följaktligen aldrig satisfieras.

De ofvan funna resultaten kunna sammanfattas under:

öfversigt af k. vetensk.-akad. förhandlingar 1887, N:o 10. 711

En gifven irreduktibel algebraisk likhet

$$y^n = (x - a_1)^{m_1} \dots (x - a_r)^{m_r}$$

är alltid och endast af rangen 0, om den har formen (9) eller (11) samt af rangen 1, om den har formen (7), (14), (15), (16), (19), (20), (21).

#### Skänker till Vetenskaps-Akademiens Bibliothek.

(Forts. från sid. 690.)

Madison, U. S. Washburn observatory of the university of Wisconsin.

Publications. Vol. 5. 1887. 8:o.

Madrid. R. Academia de ciencias.

Revista de ciencias. T. 22: N:o 3. 1887. 8:o.

— Comision del mapa geológico de España.

Boletín. T. 12: Cuad. 2. 1887. 8:o.

Mexico. Sociedad cientifica »Antonio Alzate».

Memorias. T. 1: Cuad. 2-4. 1887. 8:o.

Milano. R. Istituto Lombardo di scienze e lettere,

Rendiconti. (2) Vol. 19. 1886. 8:o.

— R. Osservatorio di Brera.

Pubblicazioni. N:o 7: P. 2; 29, 31. 1885—1887. 4:o.

Milwaukee, U. S. Public museum.

Annual report. 5(1886/87). 8:0.

Montreal. Royal Society of Canada.

Proceedings. Vol. 4. 1887. 4:o.

— Natural history society.

The Canadian record of science. Vol. 2: N:o 5-8. 1887. 8:o.

Moskwa. Société Imp. des naturalistes.

Bulletin. T. 63 (1887): N:o 3. 8:o.

München. K. Bayerische Akademie der Wissenschaften.

Sitzungsberichte. Math.-Physikal. Klasse. 1886: H. 2; 1887: 2. 8:0.

Philos.-Philol.-Hist. Klasse. 1886: H. 3; 1887: Bd. 1:

H. 3: 2: 1-2. 8:0.

New Haven. Observatory in Yale college.

Report. 1883/84. 8:o.

New Orleans. Academy of sciences.

Papers read before the Academy. Vol. 1: N:o 1. 1886/87. 8:o.

New York. Academy of sciences.

Annals, Vol. 4: N:o 1-2, 1887, 8:o.

Oxford. Radcliffe observatory.

Results of astronomical and meteorological observations. Vol. 42 (1884). 8:o.

Palermo. R. Accademia di scienze, lettere e belle arti.

Bollettino. Anno 3 (1886): N:o 1-3. 4:o.

- Circolo matematico.

Rendiconti. 1884/85. 8:o.

Paris. Comité international des poids et mesures.

Procès-verbaux des séances. 1886. 8:0.

Académie des sciences.

DE LAPLACE, P. S., Oeuvres publiées sous les auspices de l'Académie des sciences. T. 7. 1886. 4:o.

(Forts. å sid. 751.)

Öfversigt af Kongl. Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar 1887. N:o 10. Stockholm.

Meddelanden från Stockholms Högskola N:o 74.

## Om båglängden af algebraiska kroklinier.

Af GUSTAF KOBB.

[Meddeladt den 14 December 1887 genom G. MITTAG-LEFFLER.]

Om vi med

$$f(x,y) = 0 (1)$$

beteckna equationen för en algebraisk kurva, så angifves som bekant längden af en viss båge af kurvan genom integralen

$$S = \int \sqrt{1 + \left(\frac{dy}{dx}\right)^2} dx$$

Denna integral är, som man lätt ser, i allmänhet en ABEL'sk integral, ty sätt

$$\xi^2 = 1 + \left(\frac{dy}{dx}\right)^2 = R(x, y),$$
 (2)

der R är en rationel funktion, och eliminera y mellan (1) och (2), så erhålles

$$S = \int \xi dx \tag{3}$$

samt en algebraisk equation mellan x och  $\xi$ 

$$\varphi(x_i \stackrel{\zeta_2}{>}) = 0 \tag{4}$$

Vi skola nu framställa de nödvändiga och tillräckliga vilkoren, för att integralen (3) skall vara en Abel'sk integral af 1:sta slaget, eller med andra ord, att  $\xi$  enligt Weierstrass' terminologi skall vara en af H funktionerna till den algebraiska bilden

714 kobb, om båglängden af algebraiska kroklinier.

$$\varphi(\xi^2, x) = 0$$

En dylik H funktion har egenskapen att, om vi i uttrycket

$$H \cdot \frac{dx}{dt}$$

insätta de potensserier i hjelpvariabeln t, som framställa omgifningen af ett godtyckligt ställe i den algebraiska bilden, så öfvergår detta uttryck i en potensserie, som aldrig innehåller negativa potenser.

Vi måste således undersöka utvecklingen

$$\xi_t \cdot \frac{dx_t}{dt}$$

Af likheten

$$\xi^2 = 1 + \left(\frac{dy}{dx}\right)^2 = R(x, y)$$

se vi, att omgifningen af motsvarande ställen i bilderna f(x,y)=0 och  $\varphi(\xi^2,x)=0$  kunna framställas medelst samma hjelpvariabel utom för de ställen der  $\xi_t^2$  börjar med en udda potens. För att i detta fall framställa omgifningen af stället  $(\xi,x)$ , måste vi sätta  $t=\tau^2$ .

Häraf följer omedelbart, att utvecklingen af

$$\xi_t^2 \cdot \left(\frac{dx_t}{dt}\right)^2 \tag{5}$$

aldrig får börja med en jemn negativ potens, för att  $\xi$  skall vara en H funktion. Börjar (5) åter med en udda negativ potens  $2\mu + 1$ , så ponera vi  $t = \tau^2$  och erhålla

$$\xi_{\tau} \cdot \frac{\partial x_{\tau}}{\partial t} = \alpha \cdot \tau^{-2\mu} + \dots$$

hvaraf följer

$$\mu = 0$$

För att  $\xi$  skall vara en H funktion är det följaktligen nödvändigt och tillräckligt, att utvecklingen af

$$\xi_{\tau}^2 \cdot \left(\frac{dx_{\tau}}{d\tau}\right)^2$$

aldrig börjar med en lägre potens än - 1.

ÖFVERSIGT AF K. VETENSK.-AKAD. FÖRHANDLINGAR 1887, N:o 10. 715

Då nu

$$\xi^2 = 1 + \left(\frac{dy}{dx}\right)^2$$

erhålla vi

$$\xi_t^2 \cdot \left(\frac{dx_t}{dt}\right)^2 = \left[1 + \left(\frac{dy}{dx}\right)_t^2\right] \cdot \left(\frac{dx_t}{dt}\right)^2 = \left(\frac{dx_t}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dy_t}{dt}\right)^2 \tag{6}$$

I (6) kunna negativa potenser endast uppträda, då antingen  $x_t$  eller  $y_t$  börjar med en negativ potens. Vi ponera nu

$$x_{\ell} = t^{\mu}$$
  

$$y_{\ell} = b_{\nu}t^{\nu} + b_{\lambda}t^{\lambda} + b_{\lambda+1}t^{\lambda+1} + \dots$$

deraf

$$\frac{dx_t}{dt} = \mu \cdot t^{\mu - 1}$$

$$\frac{dy_t}{dt} = rb_r t^{r-1} + \lambda \cdot b_{\lambda} t^{\lambda - 1} + (\lambda + 1)b_{\lambda + 1} t^{\lambda} + \dots$$

och

$$\left(\frac{dx_{t}}{dt}\right)^{2} + \left(\frac{dy_{t}}{dt}\right)^{2} = \mu^{2} \cdot t^{2\mu - 2} + \nu^{2}b_{r}^{2} \cdot t^{2\nu - 2} + 2\nu\lambda \cdot b_{r}b_{\lambda} \cdot t^{r+\lambda - 2} + \dots$$

Då nu antingen  $\mu$  eller  $\nu$  är negativ, så kunna alla lägre potenser än — 1 endast försvinna, då vi ha

$$2\mu - 2 = 2\nu - 2$$

$$\mu^{2} + \nu^{2} \cdot b_{\nu}^{2} = 0$$

$$r + \lambda - 2 \ge -1$$
(7)

och följaktligen

$$\mu = \nu$$

$$b_{\nu} = \pm i$$

$$\lambda \ge -\nu + 1$$

Således; negativa potenser få i utvecklingen af  $x_t$  och  $y_t$  endast uppträda i omgifningar af stället  $(\infty, \infty)$ , der utvecklingen måste ha följande form:

$$\begin{cases} x_t = t^{-m} \\ y_t = +it^{-m} + b_{\lambda}t^{\lambda} + \dots \end{cases} \begin{cases} x_t = t^{-m} \\ y_t = -i \cdot t^{-m} + b_{\lambda}t^{\lambda} + \dots \end{cases}$$
(8)
$$\lambda \ge m + 1$$

716 kobb, om båglängden af algebraiska kroklinier.

Häraf kunna vi nu medelst en känd sats sluta, att termerna af högsta dimensionen i f(x, y) = 0 ha formen

$$(x^2 + y^2)^m$$

I hvarje specielt fall måste emellertid undersökas om λ uppfyller vilkoret i (8).

På alldeles samma sätt skola vi nu undersöka en annan integral. I min uppsats »Integration af differentialeqvationerna för en tung punkts rörelse på en rotationsyta med vertikal axel» har jag framstält tiden t genom följande integral

$$t = \int_{\sqrt{r^2(2H - 2gx) - c^2}}^{x} dx \tag{9}$$

då rotationsytans equation är

$$f(x, r^2) = 0$$

och H samt c integrationskonstanter.

Då rotationsytans eqvation är algebraisk, är denna integral en Abel'sk integral. Vi skola nu framställa de nödvändiga och tillräckliga vilkoren, för att den skall vara af första slaget.

Enligt det föregående är det nödvändigt och tillräckligt, att, om vi med  $x_t$  och  $r_t$  beteckna de potensserier, som framställa omgifningen af ett godtyckligt ställe i bilden  $f(x, r^2) = 0$ , uttrycket

$$\xi_t^2 \cdot \left(\frac{dx_t}{dt}\right)^2 = \frac{r_t^2 \left[1 + \left(\frac{dr}{dx}\right)_t^2\right]}{r_t^2 (2H - 2gx_t) - c^2} \cdot \left(\frac{dx_t}{dt}\right)^2 \tag{10}$$

aldrig börjar med en lägre potens än -1. Negativa potenser kunna endast uppträda i omgifningen af nämnarens nollställen och täljarens oändlighetsställen. Betrakta vi först de förra, se vi lätt, att de äro funktioner af både H och c. Ty, existerade ett nollställe, som vore oberoende af c, skulle vi, om vi sätta

$$R = r^2(2H - 2gx) - c^2$$

öfversigt af k. vetensk.-akad. förhandlingar 1887,  $N_{10}$  10. 717 samtidigt hafva likheterna

$$R = r^{2}(2H - 2gx) - c^{2} = 0$$

$$\frac{\partial R}{\partial c} = -2c = 0$$

hvilket är omöjligt.

Häraf följer åter lätt att, om  $t_0$  är ett nollställe, utvecklingen af R i angifningen af detta börjar med 1:sta potensen.

För att nemligen koefficienten för första potensen skall försvinna, måste vi samtidigt ha likheterna

$$R = 0$$

och

$$\frac{dR}{dt} = 2r \cdot \frac{dr}{dt} (2H - 2gx) - 2gr^2 \cdot \frac{dx}{dt} = 0$$

men rötterna till den senare äro oberoende af c; således kunna dessa båda likheter ej samtidigt ega rum.

Följaktligen börjar utvecklingen af

$$\xi_t^2 \cdot \left(\frac{dx_t}{dt}\right)^2$$

i omgifningen af nämnarens nollställen alltid med potensen - 1.

Det återstår således att undersöka täljarens o<br/>ändlighetsställen; dessa äro de ställen, der antingen x eller r äro o<br/>ändliga

Vi skrifva nu (10) på följande form:

$$\xi_{t}^{2} \left( \frac{dx_{t}}{dt} \right)^{2} = \frac{x_{t}^{-1} \left[ \left( \frac{dx_{t}}{dt} \right)^{2} + \left( \frac{dr_{t}}{dt} \right)^{2} \right]}{-2g + 2Hx_{t}^{-1} - c^{2} \cdot r_{t}^{-2} \cdot x_{t}^{-1}} \tag{11}$$

I omgifningen af ett oändlighetsställe börjar nu nämnaren säkert med en konstant term. Vi behöfva således blott undersöka täljaren och ponera

$$\begin{cases} x_t = t^{\mu} \\ r_t = b_r t^r + b_{\lambda} t^{\lambda} + b_{\lambda+1} t^{\lambda+1} + \dots \end{cases}$$

der antingen  $\mu$  eller r är negativ.

Häraf följer

$$\alpha_t^{-1} \left[ \left( \frac{dx_t}{dt} \right)^2 + \left( \frac{dr_t}{dt} \right)^2 \right] = \mu^2 t^{n-2} + \nu^2 b_r^2 t^{2r-\mu-2} + 2\nu \cdot \lambda \cdot b_r b_\lambda t^{r-\mu+\lambda-2} + \dots$$

718 kobb, om båglängden af algebraiska kroklinier.

Då denna utveckling ej får innehålla lägre potenser än −1, erhålla vi

$$\begin{split} \mu - 2 &= 2v - \mu - 2 \\ \mu^2 + \nu^2 \cdot b_{\nu}^2 &= 0 \\ \nu - \mu + \lambda - 2 \geq -1 \end{split}$$

alltså

$$\mu = \nu$$

$$b_{\nu} = \pm i$$

$$\lambda > 1$$

Kurvan  $f(x, r^2) = 0$  får ej ega något annat oändlighetsställe än  $(\infty, \infty)$ . I omgifningen af detta måste vi ha utvecklingarne

$$\begin{cases} x_t = t^{-m} & |x_t = t^{-m} \\ r_t = +it^{-m} + b_{\lambda}t^{\lambda} + \dots & |r_t = -it^{-m} + b_{\lambda}t^{\lambda} + \dots \end{cases}$$
(12)

Häraf sluta vi på samma sätt som förut, att termerna af högsta dimensionen i  $f(x,r^2)=0$  ha formen

$$(x^2 + r^2)^m$$

I hvarje specielt fall måste man emellertid undersöka, huruvida  $\lambda$  uppfyller vilkoret (12).

För sféren är detta vilkor uppfyldt. Vi veta ju också, att i detta fall tiden t är uttryckt genom en elliptisk integral af 1:sta slaget.

Öfversigt af Kongl. Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar, 1887. N:o 10. Stockholm.

## Om postglaciala aflagringar med Ancylus fluviatalis pa Gotland.

#### Af HENR. MUNTHE.

[Meddeladt den 14 December 1887 genom G. Lindström.]

Af Akademiker FRIEDR. SCHMIDTS senare arbeten om Estlands och Ösels qvartära bildningar känna vi från vestra Estland och öarne därutanför förekomsten af egendomliga postglaciala strandvallbildningar innehållande skal af sötvattensmollusker, bland hvilka Ancylus fluviatilis och Limnæa ovata äro de mest karakteristiska. Schmidt upptäckte dessa bildningar år 1867 och har beskrifvit dem i »Notiz über neuere Untersuchungen im Gebiete d. Glacial- und Postglacialformation in Estland und Schweden», i ett arbete af Helmersen¹). Han anmärker, att dessa strandvallar bestå af föga rullade stenar, innehålla sötvattensmollusker säsom Ancylus fluviatilis och fragment af en obestämd Unio; vidare att de träffas längre inåt landet samt delvis äfven på högre nivå än de marina skalbankarne (med Tellina, Cardium, Mytilus och Paludinella stagnalis), som stiga till en höjd af 30—40 fot öfver hafvet och ända till 20 werst inåt landet.

På grund af *Ancylus*' förekomst tillsamman med *Limnæa baltica* är Schmidt böjd för att anse dessa strandvallar bildade vid stränderna af gamla brackvattensbugter och tillägger: »Ich glaube mir nur dadurch helfen zu können, dass ich annehme, es werde

Studien über die Wanderblöcke o. s. v., sid. 55-59 i: Mém. de l'Acad. imper. d. sciences de St. Pétersbourg, Ser. VII, Tome XIV, 1869.

mir noch gelingen, meinen subfossilen Ancylus von unserem Ancylus fluviatilis zu unterscheiden» (l. c. p. 57).

År 1884 lemnar Schmidt en sammanfattning af den kännedom om de qvartära bildningarna i Estland, på Ösel och i Ingermanland, man dittills vunnit, och redogör härvid något utförligare för sina fortsatta undersökningar öfver ifrågavarande strandvallar 1). Han anser dem stå i samband med mindre, isolerade bäcken af hvarfvig lera, som förekomma på skilda ställen af landet. De ha ett typiskt utseende och bestå af starkt rulladt grus (Grand), blandadt med fin sand, samt innehålla en alldeles säregen molluskfauna, för hvilken Ancylus fluviatilis och Limnæa ovata äro karakteristiska; dessutom förekomma här Unio, Cyclas, Paludina impura, Neritina fluviatilis. På Ösel anträffas dessa strandvallar från 20 till 100 fot öfver hafvet och på Mohn bilda de öns högsta parti. I vestra och nordvestra delarne af Estland ha dessa bildningar träffats på en mängd ställen och ända upp till 150 fot öfver hafvet. Ofvan denna gräns finnas visserligen äfven strandvallar, men dessa sakna hvarje spår af mollusker. Angående Ancylusvallarnes ålder och tillkomst säger SCHMIDT (p. 266). »Irgend eine Ueberlagerung der augenscheinlich jüngeren marinen Lagen 2) auf die Ancylus-becken kann ich nicht mit Sicherheit nachweisen. - Die hohe Lage dieser Schichten auf Mohn spricht dafür, dass bei ihrer Bildung die Insel noch nicht vom Festlande getrennt war. Vielleicht war der ganze Riga'sche Meerbusen ein Süsswasserbecken». På sid. 265 säger förf. bland annat: »Die erwähnten Ancylus-becken sind bisher eine Eigenthümlichkeit unseres Gebiets».

I en populärt hållen uppsats om Estlands och Ösels geologiska förhållanden <sup>3</sup>) omnämner SCHMIDT året därpå i korthet äfven dessa Ancylus-vallar, men har i fråga om deras bildningssätt ändrat åsigt. Han framhåller, att närvaron af Ancylus

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Einige Mittheil, über d. gegenwärtige Kenntniss d. glacialen u. postglacialen Bild. im Sil. Gebiet v. Ehstland, Oesel u. Ingermanland, i: Zeitschr. d. D. geol. Ges., 1884.

<sup>2)</sup> På en höjd af vid pass 60 fot öfver hafvet.

<sup>3)</sup> Blicke auf d. Geologie v. Estland u. Oesel. Reval 1885.

fluviatilis med bestämdhet visar på, att dessa aflagringar upp-kommit i rinnande vatten och alltså äro att betrakta såsom »Flussabsätze, wenn auch keinerlei deutliche alte Flussbetten an den Orten ihres Vorkommens, z. B. bei Piersal, — — jetzt nachzuweisen sind» (p. 45).

De estländska Ancylusvallarne omnämnas äfven af Holm 1) på tal om stora postglaciala insjöar, som skola ha funnits till alltsedan istiden, förnämligast i vestra Estland och på öarne, och vid hvilkas stränder ifrågavarande strandvallar uppkastats. Holm tillägger vidare: »Ich übergebe sie jetzt ganz, da ich keine eigene Meinung über diese sonderbaren Bildungen habe. Sie gehören dem allerältesten Theile der Postglacialzeit an.»

Såsom af det ofvan anförda synes, har SCHMIDT framstäldt icke mindre än tre olika tolkningar af dessa Ancylus-vallars uppkomst. Vi skola längre fram återkomma till dessa, men vilja här endast framhålla en sak, som för såväl SCHMIDT som HOLM synes vara fullt klar, den nemligen, att Ancylus-vallarne till-kommit i början af postglaciala tiden och således äro äldre än de marina skalbankarne med Litorina m. fl.

I sitt stora arbete: Prehistoric Europe har James Geikie (sid. 470) i korthet redogjort för resultaten af Krapotkins och Schmidts undersökningar öfver de postglaciala bildningarna i Finland och norra Ryssland, hvaraf följande här bör omnämnas. De ifrågavarande bildningarna utgöras dels af sötvattens- och dels af marina aflagringar, af hvilka de förra äro de äldre; Finska och Bottniska vikarna anses ha varit sötvattenssjöar vid slutet af den glaciala perioden. De strandvallar, som utmärka de gamla gränserna för dessa sjöar innehålla skal af sötvattensmollusker (Limnæa ovata och Ancylus fluviatilis) samt återfinnas både inuti landet och på öarne (Mohn och Dagö) i Östersjön till omkring 50 fot öfver hafvet. I det inre af Finland träffas likaledes märken efter gamla sjöar ända till 150 fots höjd. Vid slutet af den glaciala eller början af den postglaciala perioden

Gerhard Holm: Bericht über geol. Reisen in Estland o. s. v. 1883 u. 1884 p. 28.

Öfversigt af K. Vet.-Akad. Förh. Årg. 44. N:o 10.

synas dessa områden ha varit betäckta af sötvattenssamlingar till vida större útsträckning än nu <sup>1</sup>).

Strandvallbildningar af i hufvudsak likartad beskaffenhet med de ofvan omtalade estländska Ancylus-aflagringarna anträffades af mig sommaren 1884 vid qvarnen »Högan» något SV om Visby omkring 130 fot ö. h. För detta fynd är i korthet redogjordt i en föregående uppsats²), ehuru någon åsigt om dessa bildningars uppkomst där icke är framstäld. Bland de tolkningar, som jag emellertid redan då tänkte mig, beträffande uppkomsten af denna egendomliga strandvallbildning, var äfven den, att Östersjön någon gång i tiden utgjort ett sötvattensbäcken, i hvilket de här funna sötvattensmolluskerna (Limnæa ovata och Pisidium nitidum) lefvat, och vid hvars stränder dessa vallar blifvit uppkastade.

Vid de undersökningar af Gotlands qvartära bildningar, hvarmed jag de tvenne sista somrarne med understöd af K. Vetenskaps-Akademien varit sysselsatt, ha dylika strandvall-bildningar 1886 träffats på 2:ne skilda ställen inom norra delen af ön, det ena på 100 det andra på nära 150 fots höjd ö. h., hvarvid på det förra stället Ancylus fluviatilis hittades. Läget och beskaffenheten af dessa strandvallar gjorde min ofvan uttalade förmodan om tillkomsten af bildningarna vid Högan i hög grad sannolik, ehuru mina undersökningar då voro för ofullständiga för att offentliggöras. Som emellertid sista sommarens undersökningar på Gotland ytterligare bekräftat denna tolkning af Ancylus-vallarnes uppkomst, har jag ansett lämpligt att redan nu i ett förberedande meddelande framlägga de bevis, som de

¹) Det synes vara från Krapotkins verk, som Geikie har hemtat den ofvannämnda åsigten om Finska och Bottniska vikarnes karaktär af sötvattenssjöar vid slutet af den glaciala perioden, ty i Schmidts arbeten finnes denna åsigt icke uttalad. Jag har tyvärr icke kunnat begagna Krapotkins 1876 publicerade arbete (Undersökningar öfver istiden), som utgifvits endast på ryska språket och för öfrigt är mycket sällsynt.

<sup>2)</sup> MUNTHE: Iaktt. öfver qvartära bildn. på Gotland, i: Geol. För. Förh. Bd VIII. Häft. 2. 1886.

ÖFVERSIGT AF K. VETENSK.-AKAD. FÖRHANDLINGAR 1887, N:o 10. 723

gotländska Ancylus-vallarna lemna för sannolikheten, att Östersjön i början af den postglaciala tiden utgjort ett sötvattensbäcken, under förhoppning att framdeles komma i tillfälle att utförligare behandla såväl dessa som andra qvartära bildningar på Gotland i sin helhet.

De gotländska Ancylus-bildningarna kunna med hänsyn till materialets beskaffenhet indelas i: 1) typiska strandvallar, som bestå af klapperstenar samt gröfre och finare grus och vanligen till största delen utgöras af Gotlands kalksten; samt 2) grus- och sandaflagringar, bestående till hufvudsaklig del af omlagrade glaciala bildningar. I båda träffas, där de äro bättre bevarade, vanligtvis tunnare skikt af fin, ren sand, och det är förnämligast i dessa sandskikt, man har att söka skallemningarna. Den nyssnämda olikheten i materialets beskaffenhet står i nära samband med strandvallarnes läge, på det sätt att de förra äro bundna vid högre och mera öppet belägna platser, der hafvet naturligtvis verkat kraftigast, de senare åter vid dalarnes sidosluttningar. ofta angifvande den forna gränsen för gamla vikar af Östersjön. Det är emellertid icke alltid möjligt att uppdraga en skarp gräns dem emellan, alldenstund den ena bildningen stundom horizontalt eller vertikalt öfvergår i den andra. Att döma af beskrifningarna ha de estländska Ancylus-vallarne närmast sin motsvarighet i de gotländska grusaflagringarna. De mest karakteristiska skallemningarna för Ancylusaflagringarna äro här liksom i Estland Ancylus fluviatilis och Limnæa ovata. Af de 24 fyndorter för ifrågavarande bildningar, som hittills äro på Gotland bekanta, finnes Limnæa ovata representerad från 23, Ancylus från 19 och arter af slägtet Pisidium från 10, hvarjemte tvenne fyndorter tillsamman, utom de nyssnämda arterna lemnat: Limnæa palustris, Planorbis contortus och marginatus, Valvata cristata, Bythinia tentaculata samt Ostracoder<sup>1</sup>). Skalen äro i allmänhet

<sup>1)</sup> Pisidierna, hvilka Hr S. Clessin haft godheten bestämma, tillhöra följande arter: P. amnicum Müll, pallidum Jeffr., fossarinum Clessin, pusillum var. major Clessin, nitidum Jen. Ostracoderna, godhetsfullt bestämda af prof. Lilljeborg, äro samtliga sötvattensformer: Cypris reptans, Candona compressa och C. candida.

väl bevarade. På intet ställe ha skal af hafsmollusker träffats tillsamman med dessa sötvattensformer.

Anmärkningsvärdt är, att Ancylus fluviatilis nu för tiden icke finnes lefvande i de gotländska vattendragen och antagligen aldrig 1) funnits i dem, utan kommit till Gotland med vatten utanför öns kuster.

I Estland fortlefver han ännu, men förekommer här endast i bäckar, och saknas deremot i sjöarna <sup>1</sup>).

Professor G. LINDSTRÖM har angående Ancylus fluviatilis godhetsfullt meddelat mig följande: »Arten tyckes på det hela vara ganska allmän, i många variationer spridd öfver hela Europa och norra Afrika. Riksmuseum eger talrika exemplar, mest från Skåne, hvarest den förekommer både i bäckar och insjöar, i de senare med smärre exemplar. Sju lokaler i Skåne ha lemnat exemplar, och en å vid Womb nära Sköfde. Af exemplar från Åtunga-bäcken i Rörums s:n, Christianstads län håller det största 8 mm. i längd, 6,5 mm. i bredd och 4 mm. i höjd.

Det största fullständiga, fossila exemplaret har 5 mm. i längd, 4 mm. i bredd och 3 mm. i höjd. Likstora lefvande hålla: 5 mm. i längd, 4,7 mm. i bredd samt 3 mm. i höjd. Från Ringsjön i Skåne äro exemplaren små, platt-tryckta 4 mm. i längd och 2 mm. i höjd. Små fossila från Gotland ha 3 mm. i längd och 2 mm. i höjd.

De fossila gotländska äro således smalare, liksom mera från sidorna sammantryckta samt relativt högre än de lefvande. De älsta fossila exemplaren äro de som funnits »sehr selten bei Mosbach im Sande» i undre Pliocen-lager enl. SANDBERGER: (»Land- und Süsswasser-Conchylien der Vorwelt sid. 788; 1874»)». Prof. Lindström har dessutom meddelat, att Limnæan är en liten form af L. ovata, »men ett par exemplar afvikande med högre spira».

Det egendomligaste med de ofvan beskrifna Ancylus-aflagringarna på Gotland är emellertid deras förekomst, hvilken i de

<sup>1)</sup> Af misstag har han af LINDSTRÖM upptagits i förteckningen öfver de fossila skalen från Qvinnegårda i Hafdhem. Geol. För. Förh. Bd VIII, Häft. 4.

<sup>1)</sup> Schmidt, i Helmersen, l. c. p. 57.

flesta fall är sådan, att den icke lemnar rum för antagandet af förekomsten af forna lokala sötvattensbäcken, som skulle ha gifvit upphof åt desamma; lika litet som man kan kombinera dem med forntida bäckar eller floder, i hvilkas sediment de ifrågavarande molluskskalen skulle ha inbäddats, eller från hvilka de skulle ha förts ut i hafvet för att sedan, sekundärt, inbäddas i strandvallarne. Dessa antaganden skulle förutsätta helt andra topografiska förhållanden vid tiden för dessa bildningars tillkomst än de nutida, hvilka senare skulle ha uppkommit antingen genom förskjutningar i berggrunden eller ock genom denudation. Såvidt jag vet, har man hittills icke det ringaste bevis för, att dylika förskjutningar eller förkastningar i den gotländska fasta berggrunden (hvilka för en del lokaler skulle fordra en ej obetydlig storlek) skulle ha egt rum i postglacial tid. Men däremot föreligga otaliga exempel på, att denudationen i postglacial tid verkat kraftigt på de gotländska såväl fasta som lösa bildningarna och det alltifrån öns högst belägna punkter ner till hafvets nuvarande nivå. Emellertid torde man icke, beträffande Ancylusbildningarna, få tillskrifva denudationen någon större betydelse, om icke möjligen i fråga om sådana aflagringar som anträffas på dalarnes sidosluttningar och då mestadels längre in på ön; ty man kan i dessa fall tänka sig förekomsten af forna uppdämningar i form af grusoch sandmassor eller andra lätt förstörbara bildningar, innanför hvilka lokala sötvattensbäcken af större eller mindre utsträckning fordom kunnat existera. I fråga om sådana fyndorter åter, som äro belägna på en af de högsta punkterna af en åt alla eller de flesta håll isolerad kalkstensplatå, synes denudationen icke kunna anföras såsom argument mot min åsigt om Ancylusvallarnes tillkomst. Ty det är icke stor sannolikhet för, att denudationen vid de allra flesta af fyndorterna för Ancylusaflagringarna skulle ha verkat just på det sätt, att dessa aflagringar kommit att erhålla ett mot Östersjön öppet läge!

Nedanstående profil lemnar exempel på en Ancylus-vall på en af de högsta punkterna af den kalkstensrygg, kallad Burgen, som i OV-lig riktning genomstryker SV delen af  $N\ddot{a}r$  socken

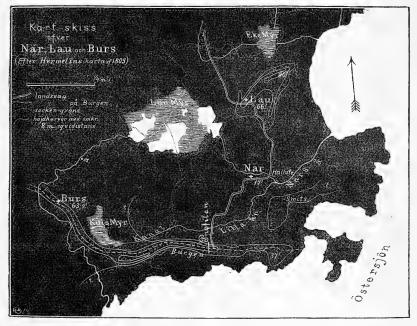


Tvärprofil af Burgen jemte närliggande delar, Längd- och höjdskala 1:2,000,

på SO kusten af Gotland (jfr kartan). Något O. om fyndorten för Ancylus fluviatilis och Limnæa ovata sänker sig. Burgen temligen hastigt åt öster, hvaremot den vesterut först bildar en någorlunda jemn platå, som längre bort under sakta stigning fortsätter ett stycke in i Burs socken, där den temligen tvärt upphör. Från Burgen har man en ganska vidsträckt utsigt åt alla håll, dock icke åt vester i bergryggens riktning, förutsatt att man befinner sig vid den å profilen angifna Ancylus-vallen. Mot S. ligger hafvet alldeles öppet på vid pass 0,5 kilometers afstånd; mot O. har man den något lägre liggande trakten af När och mot N och NO hela den stora Närdalen, som mot NO utmynnar i hafvet. Att När-dalen funnits till före istiden bevisa de refflor, som sistlidne sommar anträffades dels i granskapet af Närs kyrka, dels ock på flere ställen i östliga delen af Burs (både norr och söder om kalkstensryggen), öfverallt på mergelskifferhällen; hvarförutom moränmergeln har en rätt stor utbredning i Burs, både N och S om kalkstensryggen. I När fanns moränmergeln i sjelfva ågången något nedanför Hallute gård, under det att i När-dalen för öfrigt sväm-sanden är rådande och stundom uppnår en betydlig mäktighet.

Ancylus-vallen på Burgen har en mäktighet af 0,7 meter och består till hufvudsaklig del af större och mindre, öfversigt af K. vetensk.-akad. förhandlingar 1887, N:o 10. 727

flata klapperstenar jemte gröfre och finare ör, mest af Gotlandskalk, därjemte af grus och sand, som likväl här i följd af strandvallens öppna och för atmosferiliernas påverkan utsatta läge, är mera oren. Limnæa ovata fans här i mängd, Ancylus fluviatilis däremot endast i några få exemplar. Strandvallen ligger omedelbart på kalkstenshällen.



Ett stycke nedanför Burgen åt S. finnas, såsom synes på profilen, Litorina-aflagringar. Detta ställe ligger vid pass 11,5 meter ö. h., Ancylus-vallen däremot på omkring 17,5 m. höjd 1).

En annan fyndort för Ancylus-aflagringar af ej mindre intresse än den nu beskrifna kan här i korthet omnämnas, all-denstund den ligger inom det af den bifogade kartskissen upptagna området <sup>2</sup>). Den är belägen något NO om Lau kyrka på

<sup>1)</sup> Som jag icke hade tillgång till annat afvägningsinstrument än Högbons handnivå, är det sannolikt, att vid afvägningen af den långa och sakta sluttande sträckan från hafvet upp mot Burgen ett måhända ej obetydligt fel blifvit begånget.

<sup>2)</sup> Grandlaget för ofvanstående kartskiss utgöres af den af Hällström författade och af Hermelin 1805 utgifna kartan öfver Gotland. Ett par smärre

en af de högsta punkterna af den kalkstensplatå, kallad Laubackar, som ligger alldeles isolerad från den kringliggande lågländta trakten, och hvars högsta delar nå en höjd af omkring 25 meter öfver hafvet. På 2:ne vidt skilda ställen nedanför denna platå ha Litorina-aflagringar anträffats.

Såsom ett tredje exempel på Ancylus-vallar med öppet läge mot hafvet får jag hänvisa till beskrifningen af den ofvan omnämda fyndorten vid Högan något S. om Visby, hvilken fyndort finnes utlagd på kartskissen öfver Visby-trakten och där är betecknad såsom »sandtag» (Geol. För. Förh. Bd VIII, Häft. 2); dessutom att jemföra med den å sid. 122 meddelade profilen. Senare undersökningar hafva för öfrigt ådagalagt, att den fina och skiktade sanden under strandvallen med sötvattensmolluskerna vid Högan är af glacial ålder.

Det anförda torde vara tillräckligt såsom exempel på beskaffenheten och förekomsten af dessa egendomliga strandvallbildningar, hvilka synas mig lemna ett direkt bevis för, att Östersjön någon gång i tiden utgjort ett sötvattensbäcken med en molluskfauna, hvars mest karakteristiska representanter, så vidt det hittills funna materialet gifver vid handen, äro Limnæa ovata och Ancylus fluviatilis.

Den stora öfverensstämmelse, som ovedersägligen förefinnes mellan de estländska och gotländska Ancylusaflagringarna, gör det i högsta grad sannolikt, att de äro bildade samtidigt och åtminstone defvis i samma bäcken 1). Såväl SCHMIDT som

ändringar äro vidtagna, hvarjemte tillägg blifvit gjorda dels af höjdkurvor (med omkring 8 meters eqvidistans) dels af höjdsiffror i fot. Höjdkurvorna äro uppgjorda endast med stöd af några få afvägningar och utan anspråk på att annat än tillnärmelsevis angifva de mest i ögonen fallande och för ändamålet vigtigare topografiska förhållandena. Höjdsiffrorna invid kyrkorna beteckna dessas höjd ö. h. i fot enligt H. Steinmetz (i Berättelse om Gotlands läns Hushålls-sällsk. verksamhet 1887, sid. 43), de öfriga äro enligt egna afvägningar.

<sup>1)</sup> Det låter mycket väl tänka sig, att en del af de estländska Ancylusaflagringarna äro verkliga flodbildningar, i enlighet med Schmidts senaste åsigt. Härför talar bland annat förekomsten af Unio därstädes. Framtida undersökningar

Holm hafva, såsom förut (sid. 72) anförts, uttalat den asigten, att de estländska Ancylus-aflagringarna tillkommit i början af den postglaciala tiden, stödjande denna sin uppfattning, såsom det vill synas, därpå, att Ancylusaflagringarna i allmänhet träffas på högre nivåer än Litorina-bildningarna. Så hafva de förra både i Estland och på Gotland anträffats ända upp till 150 fot öfver nuvarande hafsytan, under det att högsta fyndorten för Litorina-bildningarna i Estland är vid pass 60 fot och på Gotland 80 fot ö. h. 1). A andra sidan hafva Ancylusaflagringarna blifvit anträffade på lägre nivåer såsom exempelvis omkring 15 fot ö. h. i en af de allra lägsta trakterna af Gotland, där några höjder icke finnas, hvarifrån skalen kunnat nedspolas. Litorinavallar förefinnas likaledes ner till omkring 10 fot öfver hafvets nuvarande nivå. Att emellertid en aflagrings högre läge i förhållande till en annan icke med nödvändighet behöfver bevisa dennas högre ålder, är klart, så framt nemligen man icke kan påvisa en öfverlagring. Då någon sådan öfverlagring af Litorinabildningar på Ancylusvallar ännu icke iakttagits hvarken i Estland eller på Gotland, måste man se till, om det icke gifves några andra hållpunkter för bedömandet af frågan om Ancylusaflagringarnas ålder.

Som bekant förefinnes en väsentlig olikhet mellan vestra Sveriges hvarfviga mergel å ena sidan samt östra Sveriges, Finlands och Östersjöprovinsernas å den andra, bestående däri, att denna bildning inom det förra området på sina ställen innehåller en ganska rik fauna af mestadels högnordiska former, inom det senare däremot helt och hållet är i saknad af fossila lemningar, om man undantager några ställen inom östra Sverige, där man träffat en enda liten, högnordisk mussla Yoldia arctica. Ännu

skola möjligen visa, att detta är fallet äfven med en del af de gotländska; men på flertalet af dessa senare finner ett sådant bildningssätt icke tilllämpning.

<sup>1)</sup> Vid »Snäckgärdet» norr om Visby har Prof. Lindström funnit Litorinabildningar till denna höjd. Vid Slite på NO kusten af ön har jag afvägt en strandvall med Litorina, Mytilus och Paludinella på 74,2 fots höjd. Det är emellertid endast sällan, man träffar Litorinabildningar högre än vid pass 50 fot ö. h.

skarpare är kontrasten i fråga om de glaciala skalgrusbankarne, hvilka inom vestra Sverige ställvis utgöras af väldiga anhopningar företrädesvis af molluskskal, som likaledes till större delen äro af arktiskt ursprung. Dessa skalbankar träffas ända upp till en höjd af vid pass 500 fot ö. h. och äro uppkastade vid stränderna af det forna glaciala hafvet. I östra Sverige och andra vid Östersjön liggande områden hafva sådana glaciala skalbankar däremot ännu icke blifvit påvisade. A. Erdmann har på tal om den olika karakter, som hvarfviga mergeln i de vestra och östra trakterna af Sverige i nyssberörda hänseende företer, påpekat, att orsaken härtill sannolikt varit vattnets mindre salthalt inom det senare området 1). Att så verkligen varit fallet, synes vara så mycket antagligare, som tillförseln af sött vatten till Östersjöbäckenet under senare delen af den glaciala perioden utan tvifvel var tillräckligt stor för att så pass uppblanda tillflödet af saltare vatten från Vesterhafvet, att vilkoren för en invandring af marina former därifrån blefvo i högsta grad ogynsamma. Frånvaron af glaciala skalgrusbankar inom östra Sverige samt den nästan totala bristen på fossila lämningar i hvarfviga mergeln därstädes talar för riktigheten af detta antagande. Yoldia arctica som numera lefver endast i »de nordliga delarne af Ishafvet» från 5-30 fots djup »utanför jöklarne i det från desamma nedförda slammet»<sup>2</sup>), har däremot funnit gynsamma vilkor för sin existens inom ett inskränkt område af det östra glaciala hafvet.

Under förutsättning, att förhållandena under hvarfviga mergelns bildningstid varit i hufvudsak sådana, som ofvan skildrats, möter det inga svårigheter att antaga, att, vid den höjning af större delen af norra Europa, som antages hafva bildat öfvergången från den glaciala till den postglaciala tiden, Östersjöns salthalt aftog, i samma mån som sambandet med Vesterhafvet blef allt mera begränsadt, och att Östersjön slutligen, när detta samband helt och hållet upphört, öfvergick till en verklig sötvattens-

<sup>1)</sup> A. Erdmann: Sveriges quartara bildningar (p. 37), Stockholm 1868.

<sup>2)</sup> O. TORELL: Undersökningar öfver istiden, i: Öfvers. af K. Vet.-akad. Förh. 1872. sid. 46.

sjö. Professor NATHORSTS fynd af *Dryas octopetala* i kalktuff vid Rangiltorp, strax norr om Vadstena, ådagalägger, »att Vettern måste hafva afskilts från den en gång med detta vatten sammanhängande Östersjön, medan klimatet ännu var arktiskt» <sup>1</sup>). På ofvan anförda grunder synes det alltså vara högst antagligt, att Ancylusaflagringarna tillkommit under förra delen af den postglaciala tiden, för hvilken åsigt äfven den omständigheten talar, att ett mildare klimat varit rådande i början af den postglaciala tiden <sup>2</sup>).

Är denna tolkning af Ancylusaflagringarnas ålder riktig, måste alltså *Litorina-periodens* molluskfauna hafva invandrat till Östersjön mycket senare.

Frågan om Östersjöns utsträckning vid tiden för Ancylusaflagringarnas tillkomst erbjuder hittills endast få hållpunkter. Så mycket synes man dock för närvarande kunna antaga, att åtminstone norra hälften af Östersjön samt Finska och Rigavikarne vid den tiden funnits till och med all sannolikhet utgjort ett stort, sammanhängande sötvattensbäcken. Af stor betydelse är förekomsten af Ancylusaflagringar äfven på vestra kusten af Gotland, ty detta visar, att äfven den del af Östersjön, som utfyller området mellan Gotland och de midt emot belägna delarna af svenska fastlandet, funnits till såsom sötvattenssjö vid nämda tid. Det är därför anledning att hoppas, att Ancylusaflagringar skola upptäckas äfven inom andra områden kring eller i Östersjön. Lösningen af denna fråga är af särdeles stor vigt, ty det är endast på denna väg, man kan utröna orsaken till de mot nutidens så olikartade nivåförhållandena under Ancylusperioden, om dessa förändringar endast gälde sträckan Gotland-Estland d. v. s. voro mera lokala, eller om de voro mera vidtgående och sålunda stodo i samband med en höjning i de trakter, som be-

<sup>1)</sup> A. G. Nathorst: Föredrag vid K. Vetenskaps-Akademiens högtidsdag 1887-

<sup>2)</sup> Jfr James Geikie: Prehistorie Europe. London 1880.

AXEL BLYTT: Die Theorie der wechselnden kontinentalen u. insularen Klimate i ENGLERS Botanische Jahrbücher Leipzig 1882.

A. G. Nathorst: Polarforskningens bidrag till forntidens växtgeografi. Stockholm 1883. (A. E. Nordenskiöld: Studier och forskningar etc.).

732 MUNTHE, OM POSTGLACIALA AFLAGRINGAR MED ANCYLUS FLUV.

gränsa Östersjön mot söder, hvilken höjning alltså skulle ha orsakat en uppdämning af Östersjön till minst 150 fot öfver nuvarande nivån.

Genom jemförande växtgeografiska undersökningar synes det vara till fullo ådagalagt, att den stora glaciala landsänkning, som egde rum under hvarfviga lerans bildningstid och som i mellersta Sverige uppgick till minst 150 meter, i Skåne och Blekinge däremot till endast omkring 60 m., efterföljdes af en vidtgående höjning i hela norra Europa, hvarvid uppkom landförbindelse mellan Europeiska kontinenten å ena sidan samt Grönland öfver Island och Färöarne å den andra 1). Geikie har försökt att lemna en mera genomförd framställning af de i hög grad förändrade förhållanden, som måste blifva en nödvändig följd af denna mot nutidens så olikartade fördelning af land och haf i norra Europa och bland annat kommit till det resultat, att Östersjön samt Finska och Bottniska vikarne genom denna höjning blefvo förvandlade till verkliga sötvattenssjöar. Han stödjer sig för denna framställning till en del på SCHMIDTS och KRAPOTKINS ofvan omnämnda uppgifter, men den begränsning han på sin karta öfver norra Europa<sup>2</sup>) ger Östersjön, motsäger fullkomligt den föreställning om dess högre stånd, som man numera på grund af Ancylusvallarnes utbredning är berättigad att antaga. För öfrigt uttrycker han sig så motsägande, att det är tvifvel underkastadt, om han öfverhufvud tilldelar de estländska Ancylusaflagringarna någon betydelse alls för tolkningen af Östersjöns karakter af sötvattenssjö i början af den postglaciala perioden.

<sup>1)</sup> Se härom de ofvan eiterade arbetena af James Geikie, Blytt och Nathorst.

<sup>2)</sup> l. c. plate E.

Öfversigt af Kongl. Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar 1887. N:o 10.
Stockholm.

Meddelanden från Upsala kemiska Laboratorium.

### 135. Om inverkan af svafvelsyra på $\alpha$ -nitronaftalin.

#### Af W. PALMÆR.

[Meddeladt den 14 December 1887 genom P. T. CLEVE.]

Genom inverkan af svafvelsyra på nitronaftalin har Prof. CLEVE  $^1$ ) erhållit som hufvudsaklig produkt  $a_1=a_2$  nitronaftalinsulfonsyra, men om andra, isomeriska syror derjämte bildas, har icke blifvit undersökt. På begäran af Prof. CLEVE och under hans ledning har jag undersökt, huruvida äfven andra nitrosulfonsyror vid samma reaktion bildas.

Omkring 100 delar nitronaftalin löstes i lindrig värme i en blandning af 200 delar engelsk och 100 delar rykande svafvelsyra, Efter 10 timmars upphettning på vattenbad blandades lösningen med ungefär sin 10-dubbla vigt vatten. Dervid utkristalliserade  $\alpha$ -nitronaftalinsulfonsyra, som frånskildes och utpressades, hvarefter filtratet neutraliserades med krita. Sedan gips blifvit frånskiljd, afdunstades filtratet. Efter afsvalning erhölls kalksalt af  $\alpha$ -syran. Sedan detta blifvit frånskiljdt sönderdelades moderluten med kaliumkarbonat. Sedan den från kalciumkarbonat filtrerade lösningen blifvit koncentrerad, afsatte sig nålar af  $\alpha$ -syrans kaliumsalt. Efter fortsatt afdunstning erhöllos kaliumsalter af andra syror, och dessa behandlades med PCl<sub>5</sub>. De erhållna kloriderna renades genom kristallisering ur olika lösningsmedel, såsom isättika, benzol, ligroin, eter o. s. v.

<sup>1)</sup> Öfvers. af K. Sv. Vet.-Akad. Förh. 1875, n:o 9, sid. 13.

Det lyckades dervid att isolera en klorid, som smälte vid  $167^{\circ}$  och en, som smälte vid  $126^{\circ}$ .

# Undersökning af den vid 167° smältande kloriden och dess derivat.

Kloriden,  $C_{10}H_6(NO_2)SO_2Cl$ . Denna klorid bildade gulaktiga, i het isättika tämligen lättlösliga, i kall isättika svårlösliga fina nålar.

#### Analyser:

0,3164 gr. gaf vid förbränning 0,5208 gr.  $\rm CO_2$  och 0,0753 gr.  $\rm H_2O$ .

0,1940 gr. gaf 8 cc. kväfgas vid + 14°,5 och 762 mms tryck. 0,1883 gr. gaf 0,1653 gr. BaSO<sub>4</sub>.

0,2068 gr. gaf 0,1090 gr. AgCl.

#### I procent:

	Funnet.	Beräknadt.
$\mathbf{C}$	44,89	44,20
$\mathbf{H}$	2,64	2,21
$\mathbf{N}$	4,93	5,15
$\mathbf{S}$	12,00	11,79
Cl	13,03	13,07.

Genom upphettning af kloriden i slutna rör med vatten till 100° och afdunstning af lösningen erhölls nitronaftalinsulfonsyran i långa, lättlösliga kristallnålar.

 $Etyletern, \ C_{10}H_6(NO_2)SO_2OC_2H_5, \ erhölls \ genom \ sönderdelning \ af \ silfversaltet \ med \ jodetyl. \ Den \ bildar \ ljusgula, \ starkt \ glänsande nålar \ med \ smältp. \ 106—107°.$ 

#### Analys:

0,2635 gr. gaf vid förbränning med blykromat 0,5000 gr.  ${\rm CO_2}$  och 0,1049 gr.  ${\rm H_2O}.$ 

#### I procent:

	Funnet.	Beräknadt.
$\mathbf{C}$	51,75	51,25
$\mathbf{H}$	4,42	3,91.

ÖFVERSIGT AF K. VETENSK.-AKAD. FÖRHANDLINGAR 1887, N:o 10. 735

 $Amiden,~C_{10}H_6(NO_2)SO_2NII_2,~erhölls~af~kloriden~och~amoniak.$  Gulhvita, små nålar med smältpunkt 223°.

Analys:

0,2016 gr. gaf 18,8 cc. kväfgas vid + 14,7° och 760 mms tryck. I procent:

Diklornaftalin,  $C_{10}H_6Cl_2$ , erhölls genom torr destillation af en blandning af syrans klorid och  $PCl_5$ . Det erhållna destillatet sönderdelades med vatten och den erhållna orena klornaftalinen destillerades med vattenånga samt renades genom kristallisering ur alkokol. Den bildade färglösa, spetsiga nålar med smtp.  $61^\circ$ .

0,2500 gr. gaf efter glödgning med kalk 0,3569 gr. AgCl. I procent:

Smältpunkterna på de undersökta föreningarne äro jämförda med smältpunkterna för motsvarande derivat af 9-nitronaftalinsulfonsyra <sup>1</sup>):

		Derivat af 9-syran 2)
Klorid	167°	167°
Etyleter	106°—107°	$106^{\circ}$
Amid	$223^{\circ}$	$222^{\circ}$
Diklornaftalin	61°	61°.

Det visar sig häraf att den af  $\alpha$ -nitronaftalin erhållna sulfonsyran är fullständigt identisk med  $\vartheta$ -syran.

Alldenstund  $\vartheta$ -syran erhållits af  $\alpha$ -nitronaftalin och af  $\beta$ -naftalinsulfonsyra, måste dess nitrogrupp intaga  $\alpha$ - och dess sulfongrupp  $\beta$ -ställning. Den vid  $61^\circ$  smältande diklornaftalinen

<sup>1)</sup> Öfvers. af K. Sv. Vet.-Akad. Förh. 1878, n:o 2, sid. 31.

<sup>2)</sup> Smältpunkterna i nyss eiterade afhandling äro något afvikande, näml. 169° för kloriden, 103° för etyletern och 216° för amiden. Sedermera har jag framstält stora mängder af 3-sulfonsyran samt repeterat smältpunktbestämningarne med synnerligen omsorgsfullt renadt materiel och funnit de ofvan uppgifna värdena.
P. T. CLEVE.

är enligt Claus <sup>1</sup>) homonukleal  $\beta_1\beta_2$  diklornaftalin. Om nu Claus uppgift är riktig och ingen molekylaromkastning inträffat vid PCl<sub>5</sub>-reaktionen, måste det finnas tvänne olika diklornaftaliner med smältpunkten 61°.

Då Prof. CLEVE vid sin första undersökning af *9*-nitrosulfonsyran endast egt sparsamt materiel och derför icke kunnat närmare studera nämda syras salter, har jag framstält och undersökt följande

#### Salter af 9-nitronaftalinsulfonsyra.

 $Kaliumsaltet -- 2C_{10}H_6(NO_2)SO_3K \ + \ H_2O -- kristalliserar i fina, ljusgula, i både varmt och kallt vatten mycket lättlösliga, mjuka nålar.$ 

Mellan papper pressadt salt analyserades. 0,0954 gr. förlorade vid upphettning till  $100^\circ$  0,0033 gr., förändrades ej i vigt vid  $180^\circ$  samt gaf 0,0276 gr.  $K_2SO_4$ .

I procent:

	Funnet.	Beräknadt.
K	12,97	13,00
$H_2O$	3,46	3,00.

Natriumsaltet kristalliserar i fina, ljusgula, till bollar förenade mjuka nålar, hvilka äro mycket lättlösliga i vatten.

 $Silfversaltet -- C_{10}H_6(NO_2)SO_3Ag -- kristalliserar i tämligen lättlösliga, väl utbildade till bollar förenade, ljusgula, icke mjuka kristallnålar.$ 

Mellan papper pressadt salt förlorade intet i vigt vid upphettning till 180°. 0,3667 gr., torkadt vid 180°, gaf 0,1456 gr. AgCl.

I procent:

 $Bariumsaltet - 2[C_{10}H_6(NO_2)SO_3]_2Ba + 7H_2O$  — utfaller vid afsvalning af en varm mättad lösning såsom fina, hvita sammets-

<sup>1)</sup> Berichte d. Deutsch. Chem. Gesellsch. XVIII p. 3154. 1885.

lika till vårtformiga aggregat förenade mjuka kristallnålar, hvilka vid upphettning till  $100^{\circ}$  förlora  $2^{1}/_{2}$  mol. kristallvatten och vid upphettning till  $180^{\circ}$  ännu en mol. Det vattenfria saltet är till färgen ljusgult och löses i  $9,_{1}$  delar kokande vatten samt 377 delar vatten af  $+17^{\circ}$ .

Mellan papper pressadt salt analyserades. 0.3332 gr. förlorade vid upphettning till  $100^{\circ}$  0.0224 gr.  $H_2O$  och vid upphettning till  $180^{\circ}$  0.0299 gr.  $H_2O$  samt gaf 0.1083 gr.  $BaSO_4$ .

I procent:

			Funnet.	Beräknadt.
$\mathrm{H_2O}$	vid	$100^{\circ}$	6,72	6,39
$\rm H_2O$	))	$180^{\circ}$	8,97	8,95
$\mathbf{B}\mathbf{a}$			19,11	19,46.

Calciumsaltet kristalliserar i mycket fina, ganska långa, mjuka, ljusgula, till knippen förenade asbestlika nålar, hvilka äro högst lättlösliga i vatten.

 $Blysaltet \leftarrow [\mathrm{C_{10}H_6(NO_2)SO_3}]_2 \mathrm{Pb} + 3\mathrm{H_2O} - \mathrm{liknar} \ \mathrm{till} \ \mathrm{utseendet}$  seendet fullkomligt bariumsaltet; lösligheten tycktes äfven öfverensstämma. Vid upphettning till  $100^\circ$  förloras 2 mol. kristallvatten, vid  $180^\circ$  ännu en.

Mellan papper pressadt salt analyserades. 0,4574 gr. förlorade vid 100° 0,0231 gr.  $\rm H_2O$  och vid 180° 0,0358 gr. samt gaf 0,1764 gr.  $\rm PbSO_4$ .

I procent:

$$\label{eq:magnesiumsaltet} \begin{split} & \textit{Magnesiumsaltet} -- [C_{10}H_6(NO_2)SO_3]_2Mg + 9H_2O -- \text{kristalliserar i asbestlika, mjuka, gula, till knippen förenade, mycket lättlösliga nålar, hvilka vid upphettning till 100° förlora 8 mol. kristallvatten och vid 180° ytterligare en mol. \end{split}$$

Mellan papper pressadt salt analyserades. 0.6641 gr. förlorade vid  $100^{\circ}$  0.1352 gr. och vid  $180^{\circ}$  0.1564 gr. samt gaf 0.1100 gr. MgSO<sub>4</sub>.

I procent:

			Funnet.	Beräknadt
$H_2O$	vid	100°	20,35	20,87
${\rm H_2O}$	))	180,	$23,\scriptscriptstyle 55$	23,48
Mg			3,31	3,48.

 $Mangansaltet \longrightarrow [C_{10}H_6(NO_2)SO_3]_2Mn + 10H_2O \longrightarrow kristalliserar i ljusgula, tämligen mjuka, till knippen förenade, lättlösliga nålar, som mycket likna Mg-saltet.$ 

Mellan papper pressadt salt analyserades. 0,5833 gr. förlorade vid 100° 0,1138 gr. — alltså 8 mol.  $\rm H_2O$  — och vid 180° 0,1369 gr. — alltså 10 mol.  $\rm H_2O$ . 0,4444 gr. vattenfritt salt gaf 0,0613 gr.  $\rm Mn_3O_4$ .

I procent:

 $Kopparsaltet \ [C_{10}H_6(NO_2)SO_3]_2Cu + 8H_2O --- utkristalliserar vid försigtig afdunstning i form af mycket lättlösliga, stora (1 cm. långa) särdeles väl utbildade, i ändarne tvåytigt tillspetsade prismer af grön färg. Saltet vittrar i luften och förlorar vid <math>100^\circ$  6 mol. kristallvatten och vid  $180^\circ$  ännu 2 mol. I vattenfritt tillstånd är det brungult.

Mellan papper pressadt salt analyserades. 0.1569 gr. förlorade vid  $100^{\circ}$  0.0232 gr. och vid  $150^{\circ}$  0.0318 gr. samt gaf 0.0180 gr. CuO.

I procent:

			Funnet.	Beräknadt.
$\mathrm{H_2O}$	vid	180°	20,27	$20,_{25}$
$H_2O$	))	$100^{\circ}$	14,79	15,19
$\mathbf{C}\mathbf{u}$			9,15	8,89.

 $\label{eq:Zinksaltet} Zinksaltet \ -- \ [C_{10}H_6(NO_2)SO_3]_2Zn \ + \ 10H_2O \ -- \ liknar \ full-komligt \ Mg-saltet \ utom \ i \ det \ att \ kristallnålarne \ icke \ äro mjuka.$ 

Mellan papper pressadt salt analyserades. 0,3668 gr. förlorade vid 100° 0,0724 gr. — alltså 8 mol.  $\rm H_2O$  — och vid 180° 0,0870 gr. — alltså 10 mol.  $\rm H^2O$  — samt gaf 0,0380 gr ZnO.

ÖFVERSIGT AF K. VETENSK.-AKAD.FÖRHANDLINGAR 1887, N:o 10. 739

I procent:

Den vid  $126^{\circ}$  smältande kloriden bildar väl utbildade kristaller, hvilka enligt Herr H. Bäckström hafva samma form som  $\beta$ -nitronaftalinsulfonsyrans klorid.

Herr Helge Bäckström har på Stockholms högskolas mineralogiska institut undersökt kristallformen på  $\beta$ -syrans klorid och derom meddelat:

Krystallsystem: monosymmetriskt.

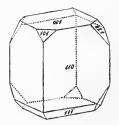
Axelförhållande:

$$a:b:c=0.9956:1:0.8308;\ \beta=81^{\circ}28'.$$

Iakttagna former: oP (001);  $\infty$ P (110);  $2P\infty$  (021);  $--P\infty$  (101) och + P (111) [Sistnämnda form är alltid angripen genom resorption och derför osäker].

Kristallerna ha tärningformig habitus, i det domorna uppträda endast underordnadt.

De optiska axlarne ligga i symmetriplanet; på (001) utgår en axel nästan vinkelrätt. På (110) gör en utsläckningsrigtning med kanten till (1 $\overline{1}$ 0) en i den trubbiga plana vinkeln (001):(1 $\overline{1}$ 0) belägen vinkel af c:a 31°.



Amiden bildar hvitgula nålar med smältpunkt  $184^{\circ}$ .

Etyletern bildar glänsande, ljusgula, i alkohol tämligen svårlösliga nålar med smältpunkten  $114^\circ\!-\!115^\circ\!.$ 

740 PALMÆR, INVERKAN AF SVAFVELSYRA PÅ α-NITRONAFTALIN.

Enligt CLEVE <sup>1</sup>) smälter  $\beta$ -nitronaftalinsulfonsyrans klorid vid 125,5°, dess etyleter vid 114° och dess amid vid 180°.

Vid inverkan af svafvelsyra på  $\alpha$ -nitronaftalin bildas således såsom hufvudsaklig produkt  $\alpha$ -nitronaftalinsulfonsyra, som är

$$\begin{array}{c} \mathrm{NO_2} \\ \\ \mathrm{SO_2OH} \end{array}$$

och i mindre mängder 9-syran, som är antingen

$$\begin{array}{c|c} \operatorname{NO_2} & \operatorname{NO_2} \\ \operatorname{SO_2OH} & \\ \end{array}$$
 eller 
$$\begin{array}{c|c} \operatorname{NO_2} \\ \end{array}$$

samt \(\beta\)-syran, hvilken sannolikt \(\text{ar}:\)

Knappast 50 gr. klorid af 9-syran och ännu mindre af  $\beta$ -syran kunde erhållas af en kilo nitronaftalin.

<sup>1)</sup> Öfvers. af K. Sv. Vet.-Akad. Förh. 1876, n:o 7, p. 47.

Öfversigt af Kongl. Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar 1887. N:o 10. Stockholm.

Meddelanden från Upsala kemiska Laboratorium.

134. Om rykande svafvelsyras inverkan på klorvätesyrad  $\alpha$ -Naftylamin vid låg temperatur.

#### Af Rob. Mauzelius.

[Meddeladt den 10 December 1887 genom P. T. CLEVE.]

O. WITT har beskrifvit ¹) en amidonaftalinsulfonsyra, som han erhållit af klorvätesyrad α-naftylamin genom sulfonering med rykande svafvelsyra vid låg temperatur. Under professor P. T. CLEVES ledning har jag närmare undersökt denna syra och vill i det följande redogöra för de resultat, till hvilka jag kommit.

Väl torkadt och pulveriseradt α-naftylaminhydroklorat infördes portionsvis under flitig omröring i 4--5 delar rykande svafvelsyra, som hölls afkyld med is. När allt löst sig, uthäldes massan på sönderstött is, hvarvid syran afskildes. Den uttvättades och öfverfördes till kalciumsalt. Detta löstes i varmt vatten och lösningen lemnades att kristallisera. Härvid afskildes en del af saltet i stora, tunna, nästan färglösa blad. Moderluten afdunstades, då nya mängder af saltet erhöllos. Samtliga kristallisationer omkristalliserades ur alkohol, saltet upptogs på sugfiltrum, tvättades med något alkohol, och erhölls på detta sätt fullt, rent.

Försättes kalciumsaltets lösning med klorvätesyra, utfälles den fria amidonaftalinsulfonsyran som fina mikroskopiska nålar,

<sup>1)</sup> Berichte d. D. chem. Ges. XIX, 578.

hvilka endast långsamt färgas i luften. Den på sådant sätt erhållna syran uppslammades i alkohol och i blandningen inleddes en ström qväfvetrioxid. Syran öfvergick härvid lätt i motsvarande diazoförening. Denna kokades med koncentrerad saltsyra och lösningen neutraliserades med kaliumkarbonat, då det svårlösliga kaliumsaltet till en klornaftalinsulfonsyra utföll. Vid dess destillation med fosforpentaklorid erhölls den vid  $107^{\circ}$  smältande  $\gamma$ -diklornaftalin.

Analys:

0,1645 gr. gaf 0,241 gr. AgCl.

I procent:

Funnet. Beräknadt. Cl 36,23 36,01.

Denna diklornaftalin har förut CLEVE erhållit af  $\alpha$ -amidonaftalinsulfonsyra. För att derför afgöra, huruvida den WITT'ska syran vore identisk med denna, eller en omkastning vid fosforpentakloridreaktionen förelåge, framstälde jag följande

#### Salter.

 $\label{eq:Kaliumsaltet} Kaliumsaltet \ -- \ C_{10} H_8 NSO_3 K \ + \ H_2O \ -- \ kristalliserade vid lösningens afsvalning i nålar eller små prismer. Vittrade ej öfver svafvelsyra.$ 

Analys:

0,6081 gr. pressadt salt förlorade vid 100°—110° 0,0383 gr.  $\rm H_2O.$ 

I procent:

 $\begin{array}{ccc} & & \text{Funnet.} & & \text{Beräknadt.} \\ \text{H}_2\text{O} & & 6,33 & & 6,45. \end{array}$ 

 $Natriumsaltet — C_{10}H_8NSO_3Na + H_2O$  — kristalliserade i färglösa, plattryckta nålar. Mycket lättlösligt. Vittrade ej öfver svafvelsyra och förlorade ej kristallvattnet vid  $100^\circ$ .

Analys:

0,4318 gr. pressadt salt förlorade vid 140° 0,0298 gr.  $\rm H_2O$  och gaf 0,116 gr.  $\rm Na_2SO_4.$ 

ÖFVERSIGT AF K. VETENSK.-AKAD. FÖRHANDLINGÅR 1887, N:o 10. 743

I procent:

 $Bariumsaltet \longrightarrow (C_{10}H_8NSO_3)_2Ba + 6H_2O -- kristalliserade i små blad förenade till stjernformiga aggregat. Mycket lättlösligt. Vittrade långsamt öfver svafvelsyra.$ 

Analys:

0,4536 gr. pressadt salt gaf vid 100° 0,0708 gr.  $\rm H_2O$ och lemnade 0,15 gr.  $\rm BaSO_4.$ 

I procent:

	Funnet.	Beräknadt.
Ba	19,44	19,88
$H_2O$	15,61	15,67.

 $\label{eq:Kalciumsaltet} Kalciumsaltet — (C_{10}H_8NSO_3)_2Ca + 9H_2O — kristalliserade i stora perlemorglänsande, tafvelformiga kristaller, hvilka voro ytterst lättlösliga i hett vatten. Vittrade hastigt öfver svafvelsyra.$ 

Analys:

0,6352 gr. pressadt salt förlorade vid 130° 0,1636 gr.  $\rm H_2O$  och gaf 0,1288 gr.  $\rm CaSO_4.$ 

I procent:

	Funnet.	Beräknadt.
Ca	5,96	6,19
$H_2O$	25,76	25,08.

Magnesium saltet— $(C_{10}H_8NSO_3)_2Mg + 8H_2O$ —kristalliserade ur den svalnande lösningen i sexsidiga, rombiska taflor. Vittrade något öfver svafvelsyra.

Analys:

0,9026 gr. pressadt salt förlorade öfver svafvelsyra 0,042 gr., vid  $100^\circ$  ytterligare 0,1125 samt vid  $160^\circ$  ännu 0,064 gr.  $\rm H_2O$  och gaf 0,1698 gr. MgSO<sub>4</sub>.

I procent:

	Funnet.	Beräknadt.
Mg	3,76	3,92
$H_2O$	$24,_{21}$	23,53.

Silfversaltet erhölls som en hvit, amorf fällning, hvilken efter någon tid svärtades i dagsljuset.

Alla dessa salter öfverensstämma på det noggrannaste med salterna af α-amidonaftalinsulfonsyran 1).

Dessutom framstäldes äfven

Zinksaltet —  $(C_{10}H_8NSO_3)_2Zn + 9H_2O$ . Kristalliserar ur den svalnande lösningen i platta nålar, som äro högst karakteristiska. Tämligen svårlösligt i kallt vatten. Vittrar hastigt öfver svafvelsyra.

Analys:

- I. 0,4276 gr. pressadt salt förlorade öfver svafvelsyra 0,0994 gr. samt vid 180° ytterligare 0,0018 gr.  $\rm H_2O$  och gaf 0,1 gr.  $\rm ZnSO_4$ .
- II. 0,6984 gr. förlorade vid 200° 0,1644 gr.  $\rm H_2O$  och gaf 0,1645 gr.  $\rm ZnSO_4$ .

I procent:

	Fun	net.	Beräknadt.
	1.	11.	
Zn	9,44	9,51	9,69
$\mathrm{H_2O}$	$23,\!67$	$23,{\scriptstyle 54}$	24,14.

Af det ofvan anförda framgår med bestämdhet, att den syra, som erhålles af HCl- $\alpha$ -naftylamin och rykande svafvelsyra vid låg temperatur, är  $\alpha$ -amidonaftalinsulfonsyra. Att dock WITT trott sig böra uppställa den som en ny, från  $\alpha$ -amidonaftalinsulfonsyran skild syra, torde kunna förklaras af följande förhållanden.

Witt har renat sin syra genom att öfverföra det råa kalciumsaltet till natriumsalt och omkristallisera detta först uralkohol och sedan upprepade gånger ur hett vatten. Då jag med en del orent kalciumsalt förfor noga efter Witt's föreskrifter, erhöll äfven jag ett natriumsalt, som innehöll  $5{\rm H}_2{\rm O}$ , hvilka till största delen bortgingo öfver svafvelsyra. Det visadesig äfven omöjligt att genom omkristallisering af detta erhålla

<sup>1)</sup> Öfversigt af K. Vet.-Akad. Förh. 1875, n:o 9, sid. 25.

ÖFVERSIGT AF K. VETENSK.-AKAD. FÖRHANDLINGAR 1887, N:o 10. 745

rent natrium- $\alpha$ -amidonaftalinsulfonat. Men så snart natriumsaltet öfverfördes till kaliumsalt och detta omkristalliserades ur alkohol och derefter ur vatten, erhöllos genast de karakteristiska kristallerna af  $\alpha$ -amidonaftalinsulfonsyras kalciumsalt. Det synes således, som skulle olikheten i vattenhalt bero på någon minimal förorening, som ej genom natriumsaltets omkristallisering är möjlig att aflägsna.

### Om $a_1 = a_2$ -Bromnaftalinsulfonsyra.



Denna syra är först framstäld af DARMSTAEDTER och WICHEL-HAUS <sup>1</sup>) genom inverkan af brom på  $\alpha$ -naftalinsulfonsyra. Dessa författare beskrifva dock endast kaliumsaltet och den fria syran, hvilken senare uppgifves-vara en mörkfärgad sirap, som endast längsamt stelnar i exsiccator och derefter smälter vid  $104^{\circ}$ .

Sedermera är den äfven framstäld af Jolin  $^2$ ) på samma sätt. Han beskrifver syrans klorid och amid samt den motsvarande dibromnaftalinen ( $\gamma$ -dibromnaftalin, smpt.  $129^{\circ}$ ), hvarigenom syran visades vara ett  $\alpha_1=\alpha_2$ -derivat.

Jag erhöll syran på följande sätt.  $\alpha_1=\alpha_2$ -Diazonaftalinsulfonsyra infördes portionsvis i uppvärmd stark bromvätesyra, då under häftig qväfgasutveckling en mörkfärgad lösning bildades jämte en ringa mängd af en olöst mörk produkt, som, då den ej kunde erhållas i rent tillstånd, ej blifvit närmare undersökt. Lösningen neutraliserades med kaliumkarbonat, hvarvid det i kallt vatten svårlösliga kaliumsaltet afskildes. Detta renades genom kristallisering ur hett vatten, torkades väl och samman-

<sup>1)</sup> Annalen d. Chemie u. Pharm. 152, 303.

<sup>2)</sup> Öfversigt af K. Vet,-Akad, Förh, 1877, n:o 7.

refs fint pulveriseradt med något mer än beräknad mängd fosforpentaklorid. Vid reaktionsproduktens behandling med vatten erhölls en seg, småningom hårdnande massa. Ur denna utdrogs kloriden med varm eter, som lemnade tjärorna olösta, hvarefter den renades genom omkristallisering först ur isättika och sedan ur eter.

Då kloriden upphettades med vatten i tillsmält rör till 130°, erhölls en rödaktig lösning, som efter frivillig afdunstning qvarlemnade en mörkt färgad vätska, hvilken i exsiccator stelnade till en fast, bladig massa, som smälte vid 126°. Emedan syran var färgad och af brist på materiel ej kunde renas, vågar jag ej fastställa smältpunkten som fullt säker.

### Salter af $\alpha_1 = \alpha_2$ -bromnaftalinsulfonsyra.

 $Bariumsaltet - (C_{10}H_6BrSO_3)_2Ba + H_2O - af kloriden med bariumhydrat, kristalliserar ur den svalnande lösningen i färglösa, otydliga kristaller. Förlorar ej vatten vid <math>100^\circ$ .

Analys:

0,3412 gr. mellan papper pressadt salt förlorade vid 180° 0,0084 gr.  $\rm H_2O$  och gåf 0,109 gr.  $\rm BaSO_4.$ 

I procent:

 $Silfversaltet — C_{10}H_6BrSO_3Ag$  — af bariumsaltet med beräknad mängd silfversulfat. Ganska svårlösligt. Kristalliserar ur den svalnande lösningen i ljusgula, glänsande fjäll. Innehåller ej kristallvatten och sönderdelas ej vid  $100^\circ$ .

Analys:

0,3369 gr. gaf 0,1215 gr. AgCl.

I procent:

	Funnet.	Beräknadt.
Ag	27,15	27,41.

## $\alpha_1 = \alpha_2$ Bromnaftalinsulfonsyrans klorid. $C_{10}H_6BrSO_9Cl$ .

Kloriden löses lätt i kloroform, vid hvars frivilliga afdunstning den erhålles i stora väl utbildade kristaller. Löses mindre lätt i eter. Smältpunkt 94° (enligt Jolin 90°). Angripes ej af vatten vid 100° och blott långsamt vid 130°.

Analys:

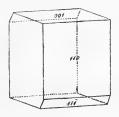
 $0,2892~{
m gr.}$  gaf  $0,3118~{
m gr.}$  klorsilfver + bromsilfver motsvarande (enl. antagandet AgCl + AgBr)  $0,1086~{
m gr.}$  Cl + Br.

I procent:

Herr *H. Bäckström* har på Stockholms Högskolas mineralogiska institution benäget undersökt kristallerna och derom meddelat:

»Kristallsystem: Asymetriskt. Föreningen är isomorf med den af mig förut undersökta motsvarande klorföreningen.

Former:  $_{0}P(001); \infty P'(110); \infty P(1\overline{10}); P(11\overline{1}).$ 



Vinklar:

$$\begin{aligned} &(001): (110) = 81^{\circ} \ 21^{1}/_{2}' \\ &(001): (1\overline{10}) = 85^{\circ} \ 30' \\ &(110): (1\overline{10}) = 86^{\circ} \ 50' \\ &(11\overline{1}): (00\overline{1}) = 48^{\circ} \ 45^{1}/_{2}' \\ &(11\overline{1}): (110) = 49^{\circ} \ 53'. \end{aligned}$$

Då blott fyra af dessa vinklar äro af hvarandra oberoende, kunde axelförhållandet icke beräknas.

748 MAUZELIUS, SVAFVELSYRAS INVERKAN PÅ α-NAFTYLAMIN.

Kristallernas habitus: tärningliknande.

Tämligen god klyfbarhet efter oP.

En utsläckningsriktning gör på (001) med kanten mot (110) en i den spetsiga plana vinkeln belägen vinkel om c:a 24°. På (110) går utsläckningen parallel med kanten mot (110); på (110) utträder en optisk axel lodrätt; utsläckningen kunde derför ej iakttagas,»

# $a_1 = a_2$ Bromnaftalinsulfonsyrans amid. $C_{10}H_6BrSO_9NH_2$ .

Amiden erhölls af kloriden genom att uppvärma den samma med en blandning af alkohol och ammoniak. Kristalliserade ur alkohol i svagt gulfärgade nålar. Smpt. 232°—233°.

Jolin uppger amidens smältpunkt till 205°, men anmärker, att den började smälta redan under 200°. Det är således icke osannolikt, att den af Jolin erhållna syran ej varit fullt fri från en isomerisk syra.

Analys:

0,2706 gr. öfver svafvelsyra torkad substans gaf 11,2 kc. N-gas mätt öfver kalilut vid  $13,2^{\circ}$  och 758 mm. bar.

I procent:

Funnet. Beräknadt.
N 4,95 4,90.

## $\alpha_1 = \alpha_2$ -Bromnaftalinsulfonsyrans etyleter. $C_{10}H_6BrSO_9OC_9H_5$ .

Etyletern erhölls af silfversaltet genom uppvärmning med jordetyl. Produkten utdrogs med kokande alkohol. Vid lösningens frivilliga afdunstning erhölls eterarten i små, väl utbildade kristaller, som äro lättlösliga i alkohol, kloroform, eter och benzol. Smpt. konstant 51°.

Analys:

0,2569 gr. gaf vid förbränning med blykromat 0,4329 gr.  ${\rm CO_2}$  och 0,0892 gr.  ${\rm H_2O}$ .

öfversigt af k. vetensk.-akad. förhandlingar 1887, N:o 10. 749

0,335 gr. gaf 0,1986 gr. AgBr. 0,2629 gr. gaf 0,1925 gr. BaSO<sub>4</sub>. I procent:

	Funnet.	Beräknadt.
$\mathbf{C}$	45,96	45,71
$\mathbf{H}$	3,87	3,49
$\operatorname{Br}$	$25,{}_{22}$	25,40
S	10,07	10,16
O	(14,88)	15,24
	100,00	100,00.

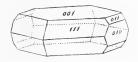
Herr H. BÄCKSTRÖM har undersökt kristallformen äfven hos denna förening och derom meddelat:

»Kristallsystem: Rombiskt.

Axelförhållande:

$$a:b:c=0,9627:1:1,3327.$$

Uppträdande former:  ${}_{0}P(001); P(111); \infty \widecheck{P} \infty (010); \widecheck{P} \infty (011).$ 



### Hufvudvinklar:

Mätt.	Beräknadt.
$010:011 = 36^{\circ} \ 53' \times$	
$111:1\overline{1}1=75^{\circ}51'$	75° 57′ 10″
$:11\overline{1}=79^{\circ}\ 31^{1}\!/_{2}{}'$	$79^{\circ}\ 26^{\prime}\ 30^{\prime\prime}$
$:\overline{1}11 = 55^{\circ} 2'$	$54^{\circ}59^{\prime}12^{\prime\prime}$
$:001=62^{\circ}\ 26'$	$62^{\circ}\ 30^{\prime}\ 24^{\prime\prime}$
$:010=52^{\circ}~4^{1}\!/_{2}{}'$	$52^\circ - 1' \ 25''$
$:011=39^{\circ}\ 42^{1}\!/_{2}{}'$	39° 43′ 15″.

Kristallerna äro tafvelformiga efter basplanet. På sidorna uppträder pyramiden; brachypinakoiden och domat förefinnas vanligen blott som små ytor.

750 mauzelius, svafvelsyras inverkan på α-naftylamin.

Optiska axlarna ligga i makropinakoiden; på (010) ser man den tvåaxiga axelbilden fullständigt, emedan de optiska axlarnas vinkel är mycket liten (blott 29° 52′ för natriumljus i luft).»

Egendomligt är, att ingen kristallografisk relation förefinnes mellan denna eterart och  $\alpha_1=\alpha_2$  klornaftalinsulfonsyreetyletern, oaktadt de bägge syrornas klorider äro isomorfa.

#### Skänker till Vetenskaps-Akademiens Bibliothek.

(Forts. från sid. 712.)

Paris. École des mines.

Annales des mines. (8) T. 9: L. 3; 10: 1-3; 11: 1. 1886-1887. 8:o.

— École polytechnique.

Journal. Cah. 10, 15-16, 29-31, 33-34, 42-43. 1810-1870. 4:o.

Société de géographie.

Bulletin. (7) T. 7(1886): Trim. 1-4; 8(1887): 1-3. 8:0.

Compte rendu des séances de la commission centrale. 1886: N:o 1-3; 5-19; 1887: 1-13. 8:o.

- Société géologique de France.

Bulletin. (3) T. 15(1887): N:o 6. 8:o.

Philadelphia. Academy of natural sciences.

Proceedings. 1887: P. 1-2. 8:0.

- American philosophical society.

Proceedings. Vol. 23: N:o 124; 24: 125. 1886-1887. 8:o.

Pisa. R. Scuola normale superiore.

Annali. Scienze fisiche e matematiche. Vol. 4. 1887. 8:o.

- Societa Toscana di scienze naturali.

Memorie. Vol. 8: Fasc. 2. 1887. St. 8:o.

Processi verbali. Vol. 5: Pag. 119-306. 1886-1887. St. 8:o.

Prag. Kemiska sällskapet.

Listy chemické. Ročnik 11 (1886/87): Cislo 1-10. 8:0.

Presburg. Verein für Natur- und Heilkunde.

Verhandlungen. (2) H. 5(1881-83)-6(1884-86). 8:0.

Riga. Naturforscher-Verein.

Korrespondenzblatt. 30, 1887, 8:o.

Rio de Janeiro. Imperial observatorio.

Revista. Anno 1(1886): N:o 17-12; 2(1887): 1-11. 8:o.

Rom. R. Accademia dei Lincei.

Atti. (4) Classe di scienze morali, storiche e filologiche. Vol. 2, P. 2: 1-12. 1886. 4:o.

Rendiconti. (4) Vol. 2(1886), Sem. 2: Fasc. 10-12; 3(1887), 1: 1-13; 2: 1-5. 4:o.

Rostock. K. Universität.

Akademiskt tryck, 1886/87. 36 häften. 4:0 & 8:0.

Rotterdam. Bataafsch Genootschap der proejondervindelijke Wijsbegerte.

Huet, A., Steven Hoogendijk, de Stichter van heet eerste Stoomwerktuig in Nederland. Gedenkrede. 1887. 4:o.

S:t Paul. Geological and natural history survey of Minnesota.

Annual report. 13(1884)---14(1885). 8:0.

S:t Petersburg. Académie Imp. des sciences. Mémoires. (7) T. 35: N:o 2-7. 1887. 4:o.

Bulletin. T. 31: N:o 4; 32: 1. 1887. 4:o.

- Comité géologique.

Mémoires. T. 2: N:o 4-5; 3: 3. 1887. 4:o.

Bulletins. Vol. 6: N:o 8-10 & Suppl. 1887. 8:o.

— Physikalisches Centralobservatorium.

Repertorium der Meteorologie. Supplementbd. 5: Text & Atlas. 1887. 4:0 & Fol.

San Fernando. Instituto y observatorio marino.

Almanague nautico. 1888-1889. 4:o.

San Francisco. California academy of sciences.

Bulletin. Vol. 2: N:o 7. 8:o.

Santiago. Deutscher wissenschaftlicher Verein.

Verhandlungen. H. 5. 1887. 4:o.

Stettin. Entomologischer Verein.

Stettiner entomologische Zeitung. Jahrg. 48 (1887): N:o 7-9. 8:o.

Sydney, N. S. W. Australian museum.

Annual report. 33(1886). Fol.

Guide to the contents ... 1883. 8:o.

Notes for collectors . . . 1887. 8:o.

RATTE, A., Descriptive catalogue (with notes) of the general collection of minerals. 1885. 8:o.

Catalogue of a collection of Australian fossils. 1883. 8:o.

of the Australian birds. P. 1. Accipitres. 1876. 8:o.

RAMSAY, E. P., Catalogue of the Echinodermata. P. 1. Echini. 1885. 8:o. Bale, W. M., Sample Australian hydroid Zoophytes. 1884. 8:o. List of old documents and relics. 1884. 8:o.

Catalogue of the library. 1883. 8:o.

» » » Supplement  $1884 \frac{31}{12}$ ,  $1885 \frac{31}{12}$ . 8:0.

Tacubaya. Observatorio astronómico nacional.

Anuario. Año 7 (1887). 16:o.

Anguiano, A., Longitud del observatorio astronómico nacional Mexicano por señales telegráficas cambiadas directamente entre S:t Louis Miss. y Tacubaya. 1886. 8:o.

Tokio. Imperial university of Japan.

College of science. Journal. Vol. 1: P. 4. 1887. 4:0.

Medicinische Fakultät. Mittheilungen. Bd. 1: N:o 1. 1887. 4:o.

Torino. R. Accademia delle scienze.

Atti. Vol. 21: Disp. 7; 22: 1-15. 1886/87. 8:o.

Toronto. Canadian institute.

Proceedings. (3) Vol. 4: Fasc. 2; 5: 1. 1887. 8:0.

Verona. Accademia d'agricoltura, arti e commercio.

Memorie. (3) Vol. 62. 1885. 8:o.

Washington, U. S. National museum.

Proceedings. (1887): Pag. 1-448. 8:o.

— U. S. Naval observatory.

Report. 1885/86. 8:o.

— U. S. Geological survey.

Bulletin. N:o 34-39. 1886-1887. 8:o.

- National academy of sciences.

Memoirs. Vol. 3: 2, 1886, 4:o.

Smithsonian Institution.

Henry, J., Scientific writings. Vol. 1-2. 1886. 8:o.

Wellington. New Zealand institute.

Transactions and proceedings. Vol. 19(1886). 8:0.

K. Akademie der Wissenschaften.

Denkschriften. Mathem.-naturw. Klasse. Bd. 51-52. 1886-1887. 4:o. Sitzungsberichte. » » Abth. 1. Bd. 93: H. 4-5; 94: 1

-5; 2. Bd. 93: 3-5; 94: 1-5; 96: 1-2; 3. Bd. 93: 1

-5; 94: 1-5. 1886—1887. 8:0.

Philos.-hist. Klasse. Bd. 112: H. 1-2; 113: 1-2; 114: 1. 1886 -1887. 8:o.

Archiv für Oesterreichische Geschichte. Bd. 68: H. 2; 69: 1-2; 70. 1886-1887. 8:o.

- K. K. Naturhistorisches Hofmuseum.

Annalen. Bd. 2(1887): H. 1-3. St. 8:0.

K. K. Geologische Reichsanstalt.

Jahrbuch. Bd. 37(1887): H. 1. 4:o.

Verhandlungen. 1887: N:o 2-8. 4:o.

- K. K. Zoologisch-botanische Gesellschaft.

Verhandlungen. Bd. 37(1887): Qu. 3-4. 8:o.

Wiesbaden. Nassauischer Verein für Naturkunde.

Jahrbücher. Jahrg. 40. 1887. 8:o.

Zürich. Naturforschende Gesellschaft.

Vierteljahrsschrift. Jahrg. 32 (1887): H. 1. 8:o.

#### Hr Professor L. F. Nilson.

RODRIGUEZ, J. BARBOZA, O tamakoare, especes novas da ordem das Ternstroemiaceas. Manáos 1887. 4:o.

#### Utgifvare och författare.

GYLDÉN, H., On the determination of the radius vector in the absolute orbit of the planets. London. 8:0.

Henning, E., Die Lateralitätsverhältnisse bei den Coniferen. Cassel

HVALGREN, E., Programma: Paradoxa mathematica, mensura speculativa sive systema metricum ejusque consequentiæ et extremitates. Varberg 1887, 4:o.

LECHE, W., H. G. Bronns Klassen und Ordnungen des Thierreichs. Bd. 6. Abth. 5. Mammalia, fortgesetzt von W. Leohe. Lief. 29. Lpz. & Heidelb. 1887. St. 8:o.

- Über die Säugethiergattung Galeopithecus. Jena 1887. 8:o.
- Über einige von Emin Pascha gesammelte Afrikanische Säugethiere. Jena 1887. 8:o.

NORDSTEDT, O., Symbolæ ad floram Brasiliæ centralis cognoscendam, ed. E. Warming. Part. 5: Desmidiaceæ. Kjöb. 1887. 8:o.

SJÖGREN, A., Mineralogiska notiser. 4, 8-11. Sthm 1877.

- Småskrifter. 7 st.

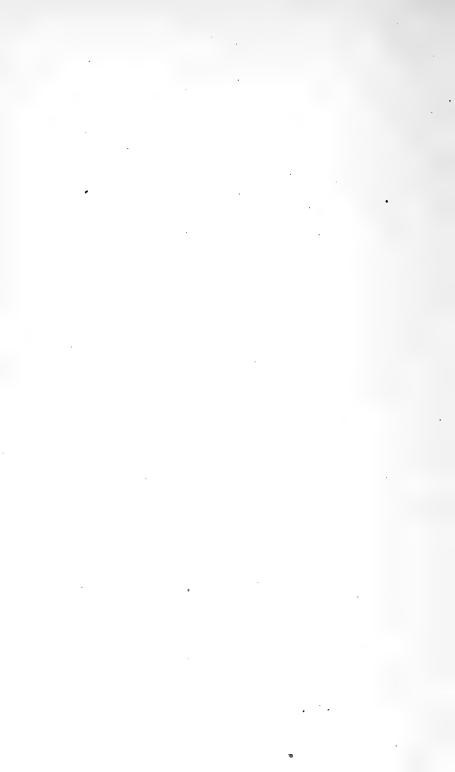
- —, HJ., Chondroit von Kafvelstorp. Lpz. 1882. 8:o.
- The physical and geometrical properties of graphite. London 1885. 8:0.

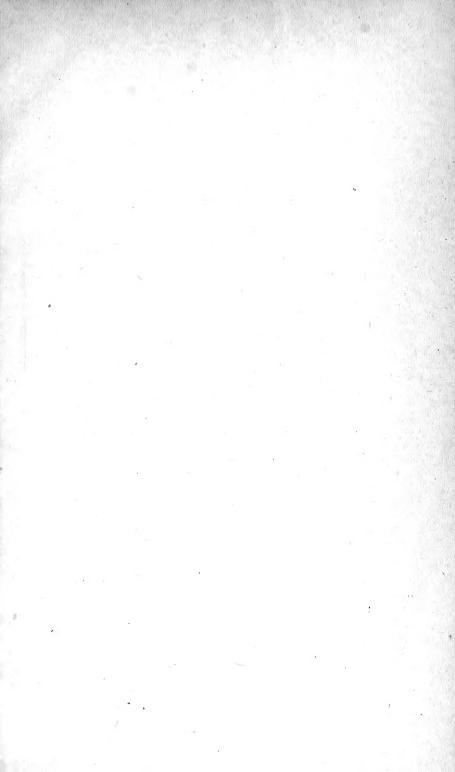
- Über die Thätigkeit der Schlammvulkane der kaspischen Region 1885/1887. S:t Petersb. 1887. 8:o.
- Beiträge zur Geologie des Berges Savelan im nördlichen Persien. Ib. 1887. 8:o.
- Småskrifter. 12 st.
- ÅSTRAND, J. J., Mindre afhandlinger. 2. Om en Auxiliærtabel til Lösning af Keplers Problem. Bergen 1887. 4:o.
- Onderzoekingen gedaan in het physiologisch Laboratorium der Utrechtsche Hoogeschool. Uitgegeven door F. C. Donders en Th. W. Engelmann. (3) 10: St. 2. 1887. 8:o.
- ASHBURNER, C. A., The geologic relations of the Nanticoke disaster. S:t Louis 1887. 8:o.
- The geological distribution of natural gas in the United States... S:t Louis 1886. 8:o.
- Auwers, A., Neue Untersuchungen über den Durchmesser der Sonne. Berlin 1887. 8:o.
- Baculo, B., Nuove ricerche intorno l'apparato ganglionare intrinseco dei cuori linfatici. Napoli 1885. St. 8:o.
- BARKER, G. F., Memoir of JOHN WILLIAM DRAPER. 1811-1882. Washington 1886. 8:o.
- DE BOTELLA Y DE HORNOS, F., España. Geografía morfologica y étiológica . . . Madrid 1886. St. 8:o.
- Bredichin, Th., Sur les grandes comètes de 1886 (41; 42). Moskwa 1886. 8:o.
- Sur la grande comète de 1886, f. (BARNARD), 43. Ibid. 1887. 8:o.
   Brögger, W. C., Geologisk kart over öerne ved Kristiania. Kra 1887. 8:o.
- & Vogt, I. H. L., Berättelse om undersökningar öfver malmförekomsten vid Klefva grufva. Sthm 1887. 8:0.
- DE CALIGNY, A., Recherches théoriques et expérimentales sur les oscillations de l'eau et les machines hydrauliques à colonnes liquides oscillantes. P. 2. Paris 1883. 8:o.
- CHARRIER, A., Effemeridi del sole, della luna e dei principali pianeti calcolati per Torino... per l'anno 1888. Torino 1887. 8:o.
- Dufour, A. & G., A travers d'un siècle, 1780—1865. Sciences & histoire par Leon Dufour. Paris 1887. 8:o.
- Henshaw, S., The entomological writings of A. S. Packard. Washington 1887. 8:o.
- HIRN, G. A., La cinétique moderne et le dynamisme de l'avenir. Paris 1886. 4:0.
- JONES, R., ETHERIDGE, R., WOODWARD, H., Fifth report on the fossil Phyllopoda of the palæozoic rocks. Lond. 1887. 8:o.
- МÜHRY, A., Über den kosmischen Dualismus. Ein Kapitel aus der Naturphilosophie. Cassel 1886. 8:o.
- Palmén, J. A., Bidrag till kännedom om Sibiriska Ishafskustens fauna, enligt Vega-expeditionens iakttagelser. Sthm 1887. 8:o. Pickering, E. C., Observations on variable stars in 1886. Philad.
  - 1887. 8:o.

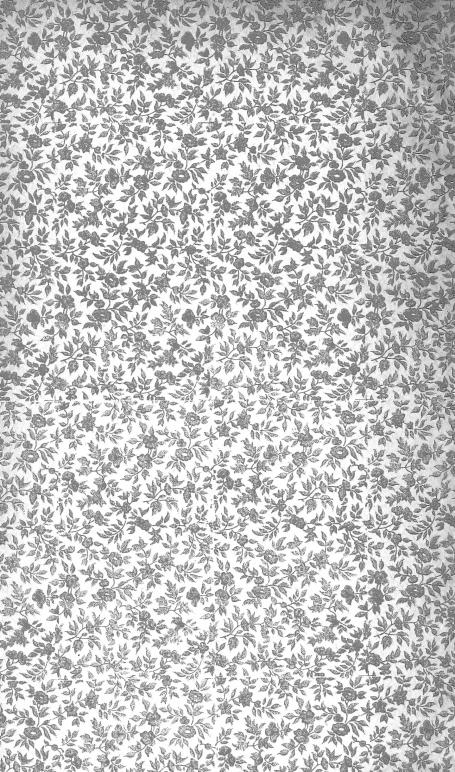
- Heigths of the white mountains. 8:o.
- PLATÉAU, F., Recherches sur la perception de la lumière par les Myriopodes aveugles. Paris 1886. 8:o.
- Porro, F., Osservazioni delle comete Finlay e Barnard-Hartwig, fatte all' equatoriale di Merz dell' osservatorio di Torino. Serie 1—3. Torino 1887. 8:0.
- Determinazione della stazione astronomica di Termoli mediante passagi di stelle al primo verticale. Torino 1887. 8:0.
- Russell, H. C., The spectrum and appearance of the recent comet. Sydney 1882. 8:o.
- Notes upon floods in the lake George. Sydney 1887. 8:o.
- Schaffranek, The flora of Palatka and vicinity. Palatka, U. S. Fol. Schorn, G., Watteyne, Macquet, Etudes sur le grisou; premières recherches et experiences. Brux. 1887. 8:0.
- Weihrauch, K., Über die dynamischen Centra des Rotations-Ellipsoids, mit Anwendung auf die Erde. Moskwa 1886. 8:o.
- Einfluss des Widerstandes auf die Pendelbewegung bei ablenkenden Kräften, mit Anwendung auf das Foucault'sche Pendel. München 1886. 8:o.
- WINKLER, C., Mittheilungen über das Germanium. Lpz. 1887. 8:0.













A 190

